COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 FÉVRIER 1899,

PRÉSIDENCE DE M. VAN TIEGHEM.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** transmet à l'Académie l'ampliation du Décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. le D[r] **Roux**, dans la Section d'Économie rurale, en remplacement de feu M. *Aimé Girard*.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Roux** prend place parmi ses Confrères.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles recherches relatives à l'action de l'acide sulfurique sur l'acétylène;* par M. **Berthelot**.

« I. La transformation de l'acétylène en phénol, par l'intermédiaire d'un dérivé sulfoné, a été l'objet d'expériences que j'ai présentées récemment à

l'Académie (*Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 908). Depuis, j'en ai poursuivi l'étude; j'ai exécuté l'analyse du composé en question et j'ai recherché si l'aldéhyde était susceptible de le produire. J'ai également fait quelques essais nouveaux sur l'hydratation de l'acétylène, par l'intermédiaire de ses combinaisons sulfuriques. Ce sont ces analyses et essais que je vais résumer.

» Le sel de potasse de l'acide acétylénosulfonique, signalé dans ma Note, a donné à l'analyse les résultats suivants, obtenus sur le composé desséché à 110° :

	Trouvé.	Calculé.
C................	11,82	11,58
H................	1,68	1,60
S................	20,17	20,57
K................	25,30	25,12
O................	41,03	41,13
	100,00	100,00

» Le calcul a été établi d'après la formule brute suivante, déduite des rapports trouvés par l'analyse,

$$(C^2H^2)^3(SO^4KH)^4.$$

» La dose du potassium est très voisine de celle du sel

$$(C^2H^2)(SO^4KH)^2,$$

qui se produit simultanément, ainsi que je l'avais indiqué; mais la proportion des autres éléments est différente, ce qui montre la nécessité d'une analyse complète dans les cas de ce genre.

» La constitution du nouveau sel est facile à concevoir, d'après les règles connues sur la valence des éléments, ou plus simplement de l'acétylène, qui en est la conséquence.

» Envisageons, ainsi que j'ai coutume de le faire, l'acétylène comme un carbure incomplet du second ordre, c'est-à-dire comportant quatre valences non saturées

$$C^2H^2(-)(-).$$

» Ces quatre valences seront saturées par l'addition du carbure avec deux molécules de SO^4KH

$$C^2H^2(SO^4KH)(SO^4KH),$$

molécules neutralisées d'ailleurs en raison du caractère même du carbure d'hydrogène. Nous aurons ainsi l'acétylénodisulfonate normal, c'est-à-dire le dérivé sulfoné répondant à l'iséthionate

$$C^2H^2(H^2)(SO^4KH).$$

» Cet acétylénodisulfonate pourra être substitué à SO^4KH dans sa propre formule

$$C^2H^2(SO^4KH)[C^2H^2(SO^4KH)(SO^4KH)],$$

et le sel résultant, substitué à son tour à SO^4KH dans la formule initiale

$$C^2H^2(SO^4KH)[C^2H^2(SO^4KH)(C^2H^2.SO^4KH.SO^4KH)].$$

» On obtient ici un triacétylénotétrasulfonate, engendré et neutralisé suivant des lois de saturation régulière. Il est facile de traduire ces relations dans les formules atomiques ordinaires, car elles reposent sur les mêmes principes de saturation ou valences. On voit d'ailleurs qu'il ne s'agit pas ici d'un système cyclique, c'est-à-dire dans lequel il y ait perte d'un certain nombre de couples de valences. En réalité, une loi génératrice très simple préside à la formation de tous ces composés, et il est facile de démontrer qu'ils rentrent tous dans une formule générale de condensation indéfinie, telle que

$$(C^2H^2)^{n-1}(SO^4KH)^n.$$

» En tout cas, le dérivé correspondant à 3 molécules d'acétylène engendre du phénol en proportion considérable, sous l'influence de l'hydrate de potasse, vers 250°.

» J'ai cherché si l'on obtenait un composé sulfoné analogue, en faisant absorber l'acétylène par l'acide sulfurique ordinaire, SO^4H^2, au lieu de l'acide fumant. A la suite d'une série de traitements semblables, je n'ai obtenu qu'une fort petite quantité d'un sel sulfoné de potassium incristallisable et soluble dans l'alcool aqueux. Ce sel, chauffé avec de l'hydrate de potasse vers 250°, puis décomposé par l'acide sulfurique étendu, a fourni à la distillation un liquide aqueux à odeur de phénol; et le dernier liquide a cédé à l'éther une proportion minime de matière; laquelle, traitée enfin par l'acide nitrique, et évaporée, a donné un composé jaune. Celui-ci, repris par l'acétate de potasse, a fourni à peine quelques cristaux microscopiques de picrate et un indice de coloration d'isopurpurate par le cyanure de potassium. Il s'est donc produit également du phénol, mais à l'état de traces seulement, dans les conditions précédentes.

» J'en ai également obtenu des traces très minimes, en soumettant à des traitements semblables : d'une part, l'aldéhyde pur réagissant sur l'acide sulfurique fumant; d'autre part, le paraldéhyde. Le phénol paraît, d'ailleurs dans ces conditions, mélangé de composés congénères, dérivés de carbures benzéniques plus condensés en C^8, C^{10}, etc., lesquels forment des résines nitrées. Mais aucune de ces actions n'a donné des produits comparables, en quantité ou en nature, avec ceux de l'acétylénosulfonate étudié plus haut.

» II. Dans le cours de ces recherches, je me suis attaché spécialement à reproduire l'hydrate d'acétylène, que j'avais observé autrefois. Mais je n'en avais pas fait une étude approfondie, que l'altérabilité de ce corps rend extrêmement difficile. On n'en obtient guère, lorsqu'on fait absorber l'acétylène par l'acide sulfurique fumant. Mais on réussit mieux avec l'acide sulfurique ordinaire, SO^4H^2, et mieux encore avec cet acide uni à une molécule d'eau

$$SO^4H^2 + H^2O.$$

Les produits obtenus ont une constitution différente, suivant les conditions des préparations.

» 1° L'acide ordinaire, SO^4H^2, a été saturé d'acétylène à froid (80 volumes environ), puis abandonné à lui-même pendant plusieurs jours, avant de l'étendre d'eau. On a ensuite distillé lentement, de façon à décomposer l'acétylénosulfate; puis on a concentré la partie la plus volatile, par des distillations fractionnées successives. On a obtenu finalement un produit qui ne réduit pas à froid l'azotate d'argent ammoniacal (formé en proportions limites), du moins dans l'espace d'une demi-heure.

» Ce produit était constitué principalement par de l'aldéhyde crotonique, transformable par l'oxyde d'argent ordinaire, vers 60°, en acide crotonique, qui a été isolé et analysé. Ce sont là d'ailleurs des faits connus.

» 2° Mais les produits sont différents, lorsqu'on a ménagé l'action de l'acide sur l'acétylène : par exemple, en faisant absorber ce gaz par un excès d'acide, $SO^4H^2 + H^2O$: absorption qui a lieu plus lentement et conformément à des observations que j'ai publiées en 1877 (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XII, p. 294). Aussitôt l'absorption accomplie, dans la proportion de 12 volumes environ de gaz pour 1 volume de liquide, le produit a été versé dans l'eau, soit un litre d'eau par litre de gaz absorbé. On a distillé très lentement, de façon à décomposer l'acide acétylénosulfurique, et l'on a recueilli le quart du liquide. Ce quart, à son tour, a été

redistillé, de façon à en recueillir le dixième; puis, dans une troisième distillation, on a recueilli deux dixièmes successifs du liquide précédent.

» [1] Le premier dixième était de l'eau, surnagée par une liqueur huileuse.

» [2] Le second dixième constituait une liqueur homogène.

» Le premier liquide [1] contient une forte dose d'aldéhyde crotonique; mais cet aldéhyde est mélangé avec un composé différent, qui réduit à froid, au bout de quelques secondes, l'azotate d'argent ammoniacal limite (1), en fournissant un précipité noir, précisément à la façon de l'oxyde de carbone. Or, cette propriété n'appartient ni à l'aldéhyde éthylique, ni à l'aldéhyde crotonique, dont l'action à froid est beaucoup plus lente.

» En fait, le réactif étant mis en présence d'un excès d'aldéhyde ordinaire pur, il se forme d'abord des cristaux incolores et un précipité blanc; tandis qu'avec une trace seulement d'aldéhyde il y a réduction métallique. Mais cette dernière réduction ne se manifeste guère qu'au bout d'une demi-heure (température vers 12°), et elle fournit un miroir blanc et brillant d'argent métallique : ce qui n'a pas lieu avec le dérivé acétylénique.

» Il est utile d'ajouter que le produit [2], lequel ne saurait plus renfermer d'aldéhyde éthylique, mais seulement un composé peu volatil, réduit l'azotate d'argent ammoniacal limite, de la même manière que le produit [1] et immédiatement.

» Le composé qui manifeste ainsi des réactions semblables à celles de l'oxyde de carbone, mais différentes des réactions des aldéhydes éthylique et crotonique, est un dérivé direct de l'acétylène : tel qu'un dihydrate (glycol acétylénique : $C^2H^2.H^2O.H^2O$), ou un monohydrate (alcool acétylénique, autrement dit vinylique : $C^2H^2.H^2O$), ou plutôt un éther mixte, dérivé de ces hydrates.

» Si l'on se rappelle avec quelle facilité le glycol ordinaire, soumis directement aux agents déshydratants, fournit, dans la plupart des circonstances, — au lieu de son dérivé normal, l'éther glycolique, C^2H^4O (pseudoxyde d'éthylène), — un corps isomère, l'aldéhyde éthylique; et si l'on ajoute que l'éther glycolique devient aldéhyde avec un dégagement de chaleur considérable ($+33^{Cal}$ d'après mes expériences), on comprendra mieux

(1) C'est-à-dire ne renfermant que la dose d'ammoniaque strictement nécessaire pour maintenir l'argent en dissolution.

comment les hydrates d'acétylène proprement dits (composés vinyliques) doivent se changer aisément, par un mécanisme analogue, en aldéhyde éthylique et dérivés aldéhydiques. C'est ce que montrent en effet les expériences précédentes. L'action prolongée de l'acide sulfurique concentré sur l'acétylène ne fournit guère que de l'aldéhyde crotonique; tandis que la même action, de courte durée et affaiblie par l'addition à l'acide d'une molécule d'eau, laisse apparaître les dérivés proprement dits de l'acétylène.

» L'existence propre de ces dérivés, spécialement celle des acides glycollique et congénères, qui en caractérisent l'oxydation, rend également compte des observations suivantes.

» Les liquides distillés successifs [1] et [2] ont été étendus d'eau et mis séparément en digestion à froid, pendant quelques heures, avec de l'oxyde d'argent. Puis on a décanté, filtré et évaporé dans le vide, sur l'acide sulfurique. On a obtenu des sels d'argent cristallisés, où l'on a dosé ce métal. La proportion du métal a été voisine de celle du glycollate. Notamment, la liqueur [2], dans laquelle il n'existait plus d'aldéhyde éthylique, a fourni Ag = 58,6 centièmes; au lieu de 59 indiqués par le calcul. Il est probable que le sel analysé contenait quelque dose de crotonate (56,0).

» Les faits suivants sont caractéristiques.

» Après réaction et lavage, l'oxyde d'argent, mélangé d'argent et de sels peu ou point solubles, a été séparé de la liqueur ci-dessus, puis agité avec une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, ajoutée peu à peu jusqu'à l'absence de réaction apparente. On a filtré alors : ce qui a fourni un liquide incolore et l'on a chauffé quelques instants au bain-marie : ce qui a donné lieu à un précipité noir de sulfure d'argent, régénéré au moyen des éléments du sel demeuré dissous; à la façon du sulfure d'argent, obtenu au moyen de l'hyposulfite du même métal. La liqueur filtrée de nouveau était incolore : elle ne contenait pas d'acide oxalique. Réchauffée une seconde fois, elle s'est encore troublée, en précipitant du sulfure d'argent. Ces phénomènes signalent l'existence d'un sel d'argent soluble, formé par un acide sulfuré (acide thioglycollique, probablement), lequel se décompose peu à peu, en régénérant du sulfure d'argent.

» Ce n'est pas tout. La dernière liqueur, filtrée pour la troisième fois et claire, a été neutralisée exactement avec de l'eau de chaux. On a obtenu une dissolution incolore, renfermant à la fois de la chaux et de l'oxyde d'argent, probablement à l'état de sel double, encore sulfuré. La chaux n'y avait pas précipité l'oxyde d'argent, pas plus que les alcalis ne le pré-

cipitent en présence de l'hyposulfite de soude. En fait, cette dissolution évaporée au bain-marie a donné, au bout d'un temps assez long, un abondant précipité noir de sulfure d'argent, précipité dont j'ai vérifié spécialement les éléments, soufre et argent, en le redissolvant (après lavage) dans l'acide azotique bouillant.

» Enfin dans la dernière liqueur il est resté un sel calcaire blanc, soluble, neutre, exempt d'argent et de soufre, ne contenant pas d'acide acétique.

» L'ensemble de ces caractères ne laisse, je crois, aucun doute sur l'existence d'un sel d'argent oxysulfuré, soluble, formé pendant la réaction de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde d'argent; le tout conformément d'ailleurs à certaines observations de Bottinger, relatives à une réaction semblable de l'acide oxyglycollique (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXCIX).

» L'acide que j'ai observé résulte des actions simultanées de l'oxyde d'argent et de l'hydrogène sulfuré sur un dérivé acétylénique : dès lors il ne saurait guère être autre chose qu'un acide thioglycollique, $C^2H^4O^2S$, ou thioxyglycollique, doué de la double fonction d'acide et de mercaptan (alcool sulfuré). J'ai observé autrefois [1] la transformation facile et normale de l'acétylène en acide glycollique, par l'intermédiaire du perchlorure d'acétylène, $C^2H^2Cl^4$, agissant sur la potasse alcoolique,

$$C^2H^2Cl^4 + 3H^2O = C^2H^4O^3 + 4HCl. \text{ »}$$

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le phénomène de Hall et la théorie de Lorentz.* Note de M. **H. Poincaré.**

« On sait que M. Lorentz a imaginé une théorie de l'électricité où le rôle essentiel est joué par des particules chargées appelées *ions* ou *électrons*, qui sont censées parcourir librement les conducteurs. Je voudrais faire quelques réflexions au sujet de la façon dont s'explique dans cette théorie le phénomène de Hall.

» Soient e la charge électrique d'une particule; ξ, η, ζ les composantes de sa vitesse; f, g, h celles du déplacement électrique; α, β, γ celles de la force magnétique, k_0 l'inverse du carré de la vitesse de la lumière; l'action du champ sur la particule projetée sur l'axe des x sera, d'après la théorie

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XIX, p. 436; 1870.

de Lorentz,

$$\frac{4\pi ef}{k_0} + e(\eta\gamma - \zeta\beta).$$

D'autre part, le frottement subi par la particule aura pour composantes

$$-\frac{\xi}{\lambda}, \quad -\frac{\eta}{\lambda}, \quad -\frac{\zeta}{\lambda},$$

λ étant un certain coefficient, d'où l'équation

$$(1) \qquad \xi = e\lambda\frac{4\pi f}{k_0} + e\lambda(\eta\gamma - \zeta\beta).$$

Soit $D\tau$ un petit élément de volume du conducteur; les composantes du courant seront

$$p = \frac{\Sigma e\xi}{D\tau}, \qquad q = \frac{\Sigma e\eta}{D\tau}, \qquad r = \frac{\Sigma e\zeta}{D\tau},$$

en étendant la sommation à toutes les particules contenues dans l'élément $D\tau$. On trouve ainsi

$$(2) \qquad p = \sum\frac{e^2\lambda}{D\tau}\frac{4\pi f}{k_0} + \gamma\sum\frac{e^2\lambda\eta}{D\tau} - \beta\sum\frac{e^2\lambda\zeta}{D\tau};$$

comme $e\lambda$ est très petit, on a, en première approximation, $\xi = \eta = \zeta = 0$; en seconde approximation, (1) et (2) nous donnent

$$(3) \qquad \xi = e\lambda\frac{4\pi f}{k_0}, \qquad p = \sum\frac{e^2\lambda}{D\tau}\frac{4\pi f}{k_0};$$

Dans la seconde équation (3), le premier facteur du second membre $\sum\frac{e^2\lambda}{D\tau}$ représente la conductibilité spécifique; nous poserons donc

$$\sum\frac{e^2\lambda}{D\tau} = C;$$

le second facteur représente la force électromotrice; on a donc

$$\xi = \frac{e\lambda}{C}p,$$

et, de même,

$$\eta = \frac{e\lambda}{C}q, \qquad \zeta = \frac{e\lambda}{C}r.$$

L'équation (2) donne alors

$$p = C\frac{4\pi f}{k_0} + \frac{\Sigma e^3\lambda^2}{D\tau}(q\gamma - r\beta),$$

ou

$$p = C\left[\frac{4\pi f}{k_0} + \frac{\Sigma e^3 \lambda^2}{CD\tau}(q\gamma - r\beta)\right].$$

Généralement $\Sigma e^3 \lambda^2$ est négligeable et il reste simplement

$$p = C\frac{4\pi f}{k_0}.$$

Si, au contraire, $\Sigma e^3 \lambda^2$ n'est pas négligeable, à la force électromotrice $\frac{4\pi f}{k_0}$ vient s'ajouter une force électromotrice supplémentaire

$$\frac{\Sigma e^3 \lambda^2}{CD\tau}(q\gamma - r\beta).$$

C'est la force électromotrice de Hall.

» Mais voici la réflexion à laquelle je voulais en venir. Il y a d'autant plus de chance que Σe^3 soit grand que Σe sera lui-même plus grand, c'est-à-dire que le conducteur sera fortement chargé.

» On serait conduit à rechercher si le phénomène de Hall n'existe pas pour tous les métaux quand ils portent une forte charge et s'il ne change pas de signe avec cette charge, quand cette charge est très forte.

» L'expérience serait intéressante ; elle ne saurait toutefois être décisive ; si elle réussissait, en effet, le succès pourrait s'expliquer d'une foule de manières, en dehors de la théorie de Lorentz. Si, d'autre part, elle échouait, ce ne serait pas un argument irréfutable contre cette théorie, puisque nous ne pouvons *a priori* nous faire aucune idée de l'ordre de grandeur du phénomène. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *La vie en milieu confiné;* par M. D'ARSONVAL.

« En présentant l'intéressante Note de M. Desgrez et Balthazard [1], je crois devoir la faire précéder de quelques considérations et rappeler sommairement certains points de l'historique de la question.

» Qu'un animal à sang chaud puisse vivre normalement dans un milieu absolument clos, à la condition qu'on absorbe l'acide carbonique qu'il dégage, et qu'on remplace l'oxygène qu'il absorbe, cela ne fait pas question. Il y a longtemps que Regnault et Reiset ont démontré le fait, pour les petits

(1) Voir plus loin, à la Correspondance, p. 361.

animaux, et plus tard, Reiset tout seul, pour les gros animaux. Leurs mémorables expériences sont trop connues de tous pour que j'insiste.

» Ces auteurs ont démontré ainsi qu'une quantité limitée d'azote pouvait servir indéfiniment à la respiration d'un animal supérieur.

» On en a conclu que le rôle de l'azote dans la respiration était nul ou qu'il servait tout au plus à modérer l'action comburante de l'oxygène, à la façon dont l'eau tempère un vin trop généreux. La première opinion a été tout récemment encore acceptée par un physiologiste de talent, M. Laborde, qui dit : « *L'azote paraît jouer un rôle purement passif dans la fonction respiratoire* (1). »

» Non seulement je crois cette opinion trop absolue, mais j'espère montrer bientôt qu'elle est inexacte. Sans vouloir discuter actuellement à fond cette question, je me bornerai à dire que nombre d'expériences, encore en partie inédites, m'ont amené à penser que l'azote joue un rôle capital dans les phénomènes respiratoires, et que, notamment, c'est grâce à sa présence que l'acide carbonique peut sortir aussi rapidement du sang qu'il le fait.

» Il faut également tenir compte, dans l'air confiné, de la présence des toxines volatiles que Brown-Séquard et moi avons appelées *le poison pulmonaire* et dont nous avons montré la puissance nocive par nombre d'expériences. Nous avons prouvé que ce poison était absorbé et neutralisé par les acides (2).

Donc il est démontré depuis longtemps que, en absorbant l'acide carbonique émis et en remplaçant l'oxygène absorbé, on peut faire vivre un animal supérieur avec une quantité limitée d'azote, dans un espace absolument clos.

» Regnault et Reiset remplissaient cette double condition au moyen d'un dispositif mécanique connu de tous les physiologistes.

» Tout récemment, dans la Communication citée plus haut, MM. Laborde et Jaubert ont annoncé qu'ils avaient découvert une substance chimique qui remplissait ce double rôle sous un poids relativement léger et par *une seule opération,* pour employer leurs propres expressions.

» Ces auteurs ayant livré à la publicité seulement leurs résultats, mais

---

(1) Laborde et Jaubert, Communication à l'Académie de Médecine, séance du 24 janvier 1899.

(2) Voir Brown-Séquard et d'Arsonval, *Comptes rendus de la Société de Biologie,* 28 janvier et 4 février 1888.

point leur méthode, il est actuellement impossible de juger scientifiquement la valeur du procédé.

» Quoi qu'il en soit, l'occasion me paraît propice pour rappeler que j'ai fourni moi-même une solution de ce problème, moins élégante peut-être, mais tout aussi efficace, il y a dix-sept ans (1). Dans la Note à laquelle je fais allusion, j'indique un procédé pour préparer l'oxygène *à froid*, basé sur la décomposition mutuelle de l'eau oxygénée et de l'acide chromique.

» Voici comment j'utilisai ultérieurement ce procédé pour modifier l'appareil de Regnault et Reiset. L'animal était enfermé hermétiquement dans une cloche tubulée. A la partie supérieure de la cloche, je disposais un grand cristallisoir rempli de menus fragments de chaux sodée; au centre du cristallisoir, et sous la tubulure de la cloche, était un vase rempli à moitié d'une solution concentrée d'acide chromique, ou de bichromate de potasse, fortement acidulée par l'acide sulfurique. Par la tubulure de la cloche passait, au travers d'un bouchon de caoutchouc, un tube capillaire en verre relié à un flacon de Mariotte, placé au dehors à hauteur convenable, et qui contenait de l'eau oxygénée.

» Dans ces conditions, l'appareil fonctionne *automatiquement* pour absorber l'acide carbonique émis par l'animal et pour lui restituer l'oxygène qu'il a consommé.

» La chaux sodée, absorbant l'acide carbonique et en partie la vapeur d'eau, crée une dépression dans l'air de la cloche. Cette dépression fait tomber dans l'acide chromique un peu de l'eau oxygénée contenue dans le flacon de Mariotte. Aussitôt il se dégage à froid de l'oxygène, qui rétablit la pression primitive dans la cloche et arrête l'écoulement de l'eau oxygénée. Par ce moyen, la composition de l'air de la cloche reste *automatiquement* constante par le jeu même de l'appareil.

» Dans d'autres expériences, j'ai remplacé la chaux sodée par une solution concentrée de potasse, pour absorber l'acide carbonique et une partie de la vapeur d'eau. Dans ce cas, la solution de potasse, au lieu d'être versée directement dans le cristallisoir, remplit dix ou douze vases poreux de pile, placés dans le cristallisoir. La solution de potasse filtre ainsi lentement à travers les vases et renouvelle constamment les surfaces absorbantes, qui peuvent être rendues très grandes.

» Au lieu d'être placé hors de la cloche, le flacon contenant l'eau oxy-

---

(1) Voir d'Arsonval (*Comptes rendus de la Société de Biologie,* séance du 1er avril 1882, présidence du Dr Laborde).

génée pourrait être évidemment tout aussi bien à l'intérieur, où un indicateur de pression le ferait fonctionner de même pour maintenir cette pression constante.

» Ce problème intéressant de la vie dans un espace absolument clos ou délétère est susceptible de recevoir évidemment bien des solutions. L'Académie se souvient sans doute que, dans la Communication verbale que je lui ai faite le 23 mai dernier, en lui présentant un flacon d'air liquide, j'ai insisté sur la facilité qu'offrait ce corps pour pénétrer dans des milieux irrespirables; je rendrai compte incessamment des expériences poursuivies dans cet ordre d'idées.

» Ce corps est très maniable, depuis que nous savons le conserver plus de quinze jours en vases ouverts. Il a de plus l'avantage de présenter, sous le minimum de poids et de volume, le maximum de ce *Pabulum vitæ* : l'oxygène, à l'état de pureté. »

CHIRURGIE. — *Nouveaux faits relatifs à la résection sous-périostée du coude. Autopsie d'un coude réséqué totalement depuis vingt-huit ans et reconstitué en une néarthrose solide et énergiquement mobile, ayant tous les caractères d'un ginglyme parfait;* par M. **Ollier**.

« J'ai, à plusieurs reprises, entretenu l'Académie de la reconstitution des articulations après les résections sous-périostées, et ce n'est pas de cette question générale que je viens l'entretenir aujourd'hui.

» La régénération osseuse chez l'homme ne peut plus être mise en doute, mais la question est si étendue et si complexe qu'il me paraît utile d'apporter de nouveaux documents pour dissiper les incertitudes qui règnent encore sur certains points incomplètement étudiés jusqu'ici. Il y a, dans cet ordre d'idées, des vérifications anatomiques qu'on ne peut faire qu'avec le temps et par un concours de circonstances purement accidentelles. Il est, en outre, une démonstration que le temps seul permet de fournir : c'est celle de la permanence des résultats se prolongeant pendant trente ou trente-cinq ans [1], sans autre déchet que la diminution des forces due à l'affaiblissement pathologique ou sénile portant sur l'ensemble de l'organisme.

---

[1] La plus ancienne de mes résections du coude, faite sur des sujets actuellement vivants, remonte à trente-cinq ans (1864). Mon opérée, qui est bien portante d'ailleurs, a conservé une articulation mobile et gagne sa vie comme femme de ménage.

» Cette première Communication a pour but de relater l'autopsie d'un coude réséqué par moi, le 17 juin 1870, pour une ostéo-arthrite tuberculeuse avec fongosités très abondantes et fistules ossifluentes multiples. Mon opéré est mort en octobre 1898, c'est-à-dire vingt-huit ans et quatre mois après la résection. Il n'a pas succombé à la tuberculose, dont à plusieurs reprises on avait craint, depuis quelques années déjà, le retour dans le poumon. Son articulation réséquée a été absolument indemne. Il a succombé à une affection néoplasique des vertèbres complètement différente de la turberculose.

» Ce qui fait l'intérêt de cette autopsie c'est qu'elle a porté sur un sujet présentant un des plus beaux résultats que j'aie obtenus, tant au point de vue orthopédique qu'au point de vue fonctionnel (*Traité des Résections*, t. II, p. 350 et suiv.). Le coude était reconstitué en un ginglyme parfait; il présentait une solidité latérale absolue et jouissait de mouvements complets et très énergiques de flexion et d'extension (ces derniers s'étaient cependant limités depuis quelques années à la suite de douleurs rhumatoïdes). Des muscles puissants s'inséraient autour de l'articulation à leur place normale. La néarthrose était déterminée par la rencontre et l'exacte adaptation des nouvelles tubérosités humérales avec les extrémités, également de nouvelle formation, des os de l'avant-bras, et, en particulier, avec un olécrane large et épais qui se logeait, dans l'extension complète, dans une fosse olécranienne déterminée en arrière par la saillie des deux tubérosités latérales de l'humérus. C'est le coude gauche qui avait été réséqué. Or notre opéré portait de ce côté avec la main, et *à bras tendu horizontalement*, un poids de 17^{kg}. Le membre normal, c'est-à-dire le membre droit, en portait 20 dans les mêmes conditions. C'est à peu près la différence qu'on observe normalement entre le membre droit et le membre gauche, chez les droitiers.

» Depuis sa guérison, notre opéré avait mené la vie la plus pénible, travaillant toujours soit comme ouvrier tuilier, soit comme vigneron. Il avait une telle ardeur au travail qu'il répétait volontiers qu'il gagnait six francs pendant que ses camarades en gagnaient cinq. Il a continué de travailler jusqu'en juin 1898. A ce moment il vint à la clinique, se plaignant de douleurs sourdes et continues dans les reins et d'impossibilité de marcher.

» Je crus tout d'abord à une poussée tuberculeuse dans les vertèbres, mais c'était une erreur. A l'autopsie on trouva des masses cancéreuses dans les vertèbres, les côtes, la clavicule.

» La principale tumeur avait détruit les corps des premières vertèbres

lombaires et avait perforé le canal médullaire. Le tissu néoplasique était du cancer alvéolaire.

» Malgré l'atrophie des muscles, qui avait progressé rapidement dans les trois derniers mois passés au lit avec des souffrances excessives dans le thorax et la région lombaire, la néarthrose avait conservé la conformation et la structure qu'elle avait acquises par le fait de la résection sous-capsulo-périostée, c'est-à-dire par le fait de la conservation du canal périostéo-capsulaire, constitué à la fois par l'organe de la régénération osseuse et les tissus propres à assurer la forme, la solidité et en même temps la mobilité régulière des masses osseuses néoformées.

» Cette autopsie va donc nous permettre de nous rendre compte des particularités anatomiques en rapport avec le fonctionnement d'une néarthrose qui avait réalisé tout ce qu'on peut espérer au point de vue orthopédique et fonctionnel.

» On constate d'abord autour de l'articulation des muscles épais, encore bien nourris, malgré l'atrophie éprouvée dans les derniers mois de la vie, et régulièrement implantés sur les tubérosités nouvelles. Le triceps s'insère, par un large et épais tendon, sur un olécrane notablement plus épais que l'olécrane normal. Tous les autres muscles (sauf le petit anconé qui s'atrophie toujours par le fait de la section de son nerf) se trouvent dans les mêmes conditions; le branchial antérieur, entre autres, s'insère sur une apophyse coronoïde de nouvelle formation. Entre l'olécrane et la tubérosité interne de l'humérus se voit un canal dans lequel est logé le nerf cubital.

» L'adaptation et l'articulation des tubérosités osseuses de nouvelle formation se fait d'une manière qui rappelle complètement la disposition du coude normal, comme le montrent les aquarelles que je mets sous les yeux de l'Académie. La masse osseuse reproduite paraît plus volumineuse que la partie analogue du coude sain. L'olécrane est plus large et plus épais; du côté de l'humérus, le diamètre bicondylien mesure 75^{mm} pour le membre opéré et 70^{mm} pour le membre sain. Il y a cependant une modification, que j'ai depuis longtemps signalée, dans la forme des tubérosités humérales. Au lieu d'être transversales, elles se dirigent en bas, sous forme d'appendices malléolaires. Elles emboîtent les os de l'avant-bras, comme les malléoles tibiale et péronière emboîtent l'astragale, et augmentent ainsi la solidité de la néarthrose. L'aspect extérieur de la néarthrose, dont les pièces constituantes sont exactement adaptées par la capsule et les ligaments périphériques, donne l'impression d'une articulation très solide, impression que confirme l'impossibilité d'imprimer le moindre mouvement de latéralité aux os de l'avant-bras.

» La coupe des os présente des particularités importantes à signaler au point de vue de la structure des éléments constitutifs de la néarthrose. J'avais réséqué une hauteur de 64^{mm} de la colonne osseuse, 45^{mm} sur l'humérus, 19^{mm} sur le cubitus au-dessous de la cavité sygmoïde, c'est-à-dire sans compter l'olécrane; hauteur un peu moindre du radius. Il est impossible de se rendre exactement compte, sur l'humérus, des limites de l'os ancien. La fusion est complète entre la masse osseuse nouvelle et l'os ancien, et ce

n'est que par la mensuration des deux humérus qu'on voit que la néoformation a été surtout latérale. Du côté du cubitus on peut mieux se rendre compte des limites de l'os ancien, et l'on voit alors que toute la masse olécranienne, la cavité sygmoïde et l'apophyse coronoïde sont de formation nouvelle. Le tissu de l'olécrane est compact en arrière, très dur, mamelonné extérieurement, mais lisse et recouvert d'un périoste très adhérent. La conformation intérieure est très irrégulière et l'on voit, sous l'apophyse coronoïde, un sillon vermiculaire pénétrant dans la masse olécranienne et rempli d'un tissu fibreux d'aspect chondroïde. Une nouvelle tête du radius s'articule avec l'humérus, mais au lieu d'une cupule circulaire, il y a une surface articulaire antéro-postérieure. L'irrégularité de cette surface et la présence de saillies irrégulières sur le bord externe de l'olécrane expliquent pourquoi les mouvements de pronation et de supination ne pouvaient pas atteindre leur amplitude normale.

» La cavité articulaire n'existe pas, à proprement parler, sur toute l'étendue de la surface humérale. C'est seulement au milieu, dans l'espace trochléen, qu'il y a une cavité distincte. A ce niveau, la surface humérale est lisse, mais ne présente pas de cartilage; c'est une surface osseuse, lisse, polie comme de la porcelaine, qui joue sur un ménisque fibreux interposé entre l'humérus et le cubitus.

» Sur les côtés, au niveau des tubérosités humérales, c'est par un tissu fibreux lâche que les os sont unis. Les circonstances dans lesquelles a été pratiquée l'autopsie n'ont pas permis de s'assurer si la partie fibreuse de la loge articulaire était recouverte d'une véritable couche épithéliale.

» Quant à la structure de l'ensemble des parties osseuses néoformées, je les ai trouvées moins compactes que dans des autopsies plus récentes; tout en restant compactes sur certains points (saillies malléoliformes), elles se sont raréfiées dans d'autres, et au niveau de la réunion probable des parties néoformées avec les parties anciennes on retrouve une architecture qui rappelle la disposition normale des trabécules du tissu spongieux.

» Telle est la constitution de cette néarthrose qui démontre ce qu'on peut obtenir comme résultat définitif et permanent de la résection sous-périostée du coude. C'est la plus ancienne résection dont j'aie pu faire l'autopsie. Je n'en avais pas au delà de huit ans, et celle-ci nous donne l'état de la néarthrose vingt-huit ans et quatre mois après l'opération. Je ne connais pas dans la littérature médicale de cas qui puisse lui être comparé. C'est donc un fait unique jusqu'ici, et qui me paraît d'autant plus précieux que les circonstances qui permettent d'en recueillir de semblables se rencontrent rarement. Dans tous les cas, il apporte, à cause de l'ancienneté de la résection, une preuve, encore plus décisive que celles que j'ai pu donner jusqu'ici, en faveur de la régénération osseuse et de la reconstitution des articulations chez l'homme. Il montre la permanence des résultats obtenus au point de vue orthopédique et fonctionnel. Et, d'autre part, au point de vue médico-chirurgical, il a une importance particulière puisqu'il

démontre la persistance de la guérison locale chez un tuberculeux, malgré quelques retours offensifs de la tuberculose sur les organes internes, et malgré le fonctionnement constant et souvent excessif de l'articulation réséquée. »

M. Lœwy, en présentant à l'Académie le huitième Volume des *Annales de l'observatoire de Bordeaux,* s'exprime comme il suit :

« Le tome VIII des *Annales de l'observatoire de Bordeaux* renferme les observations astronomiques et météorologiques faites, dans cet établissement, en 1891 et 1892, et un important Mémoire de M. A. Féraud, Astronome-Adjoint, sur le développement de la fonction perturbatrice.

» Les recherches méridiennes ont eu pour objet la revision des positions australes du Catalogue d'Argelander-OEltzen comprises entre -15° et -20° de déclinaison. Grâce aux efforts des astronomes de Bordeaux, des progrès sérieux ont été réalisés dans cet ordre d'idées. Malgré les difficultés particulières causées par la situation de ces astres près de l'horizon, on a pu recueillir environ 4900 observations. Ces résultats, ajoutés à ceux qui ont été publiés depuis 1885, témoignent de l'activité incessante de cet établissement scientifique.

» La question traitée par M. Féraud a pour objet l'étude des coefficients du développement de la partie principale de la fonction perturbatrice suivant les multiples des sinus et des cosinus des anomalies excentriques.

» Dans son Mémoire sur les périodes des intégrales doubles et le développement de la fonction perturbatrice, notre éminent Confrère M. Poincaré s'est proposé d'étudier les relations de récurrence qui existent entre ces coefficients et a examiné en détail le cas général et le cas des excentricités nulles. Il signale à l'attention des chercheurs quelques autres cas particuliers du problème.

» Le travail de M. Féraud répond à ce desideratum de M. Poincaré.

» Dans une première Section, M. Féraud s'est proposé de séparer tous les cas dans lesquels le nombre des coefficients distincts du développement de la fonction perturbatrice est susceptible de se réduire.

» Dans la seconde Section, il a appliqué, dans chacune des hypothèses admises, les méthodes de M. Poincaré à la recherche effective du nombre des coefficients distincts.

» Les diverses hypothèses que M. Féraud a été amené à distinguer ne

présentent pas toutes la même importance au point de vue astronomique. Les cas où les plans des orbites de deux astres sont supposés orthogonaux ne semblent pas avoir d'utilité pratique immédiate, mais les autres cas peuvent trouver des applications, car les orbites de plusieurs petites planètes présentent, avec l'orbite de Jupiter, des positions relatives qui ne s'écartent pas beaucoup des conditions théoriques.

» L'analyse de M. Féraud a été conduite avec habileté et possède une réelle valeur.

» On trouve encore, dans ces *Annales*, de nombreuses séries de positions de planètes et de comètes, ainsi que les résultats des observations concernant certains phénomènes périodiques, tels que : éclipses, occultations.

» L'ensemble des recherches renfermées dans le nouveau Volume des *Annales de l'observatoire de Bordeaux* présente donc, à divers points de vue, un très grand intérêt pour l'Astronomie. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions chargées de juger les concours de 1899.

Le dépouillement des scrutins donne les résultats suivants :

Prix Chaussier. — MM. Bouchard, Marey, Guyon, Ranvier, Lannelongue.

Prix Lallemand. — MM. Bouchard, Marey, Potain, Ranvier, d'Arsonval.

Prix du baron Larrey. — MM. Guyon, Bouchard, Potain, Marey, Lannelongue.

Prix Bellion. — MM. Bouchard, Potain, Guyon, Lannelongue, Marey.

Prix Mège. — MM. Bouchard, Potain, Guyon, Marey, Brouardel.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Pallas** soumet au jugement de l'Académie un Mémoire intitulé : « Surpression dans les mines à grisou ».

(Commissaires : MM. Michel Lévy, Mascart, Haton de la Goupillière.)

M. **Beaudemoulin** adresse une Note intitulée : « Observations météorologiques ; prédiction des saisons ».

(Commissaires : MM. Mascart, Lippmann.)

M. **Chevrey** adresse, par l'entremise de M. Marey, un Mémoire relatif à un hélicoplane.

(Renvoi à la Commission des Aérostats.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, le deuxième fascicule du « Recueil de données numériques, publié par la Société française de Physique : Optique, par M. *H. Dufet* ». Ce deuxième fascicule est relatif aux propriétés optiques des solides.

M. **D. Mendeleef**, nommé Correspondant pour la Section de Chimie, adresse ses remercîments à l'Académie.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un théorème de M. Hadamard.* Note de M. **A. Hurwitz**, présentée par M. Picard.

« 1. En étudiant le théorème publié par M. Hadamard dans le Tome XXII des *Acta mathematica*, j'ai été amené à envisager l'intégrale double

$$(1) \qquad \frac{1}{(2\pi i)^2}\int\int\frac{f(z)\,\varphi(t)\,dz\,dt}{zt-x},$$

les variables d'intégration z, t ainsi que le paramètre x étant complexes. L'application à l'intégrale (1) du théorème de Cauchy généralisé [voir Poincaré, *Sur les résidus des intégrales doubles* (*Acta mathematica*, t. IX), et Picard, *Traité d'Analyse*, t. II, p. 248] m'a fourni une démonstration facile du théorème de M. Hadamard et de quelques résultats s'y rattachant que M. Borel vient de publier récemment. En considérant des intégrales analogues à l'intégrale (1), j'ai obtenu encore quelques théorèmes analogues au théorème de M. Hadamard et j'exposerai la marche que j'ai suivie dans cette recherche, en me plaçant dans le cas le plus simple, celui de l'intégrale

$$(2) \qquad \frac{1}{(2\pi i)^2}\int\int\frac{f(z)\,\varphi(t)\,dz\,dt}{x-(z+t)}.$$

» Pour éviter toute complication inutile, je supposerai que les fonctions $f(z)$ et $\varphi(t)$ sont uniformes dans tout le plan et ne présentent, en dehors du point zéro, d'autres singularités que des pôles simples; j'admets en outre que $f(z)$ et $\varphi(t)$ se comportent régulièrement à l'infini et s'y annulent. Cela posé, prenons l'intégrale (2) le long des cercles $|z|=r$, $|t|=s$ et convenons de la désigner dès lors par J_{rs}. Tant que $|x|>r+s$ l'intégrale J_{rs} est développable, suivant les puissances entières et positives de $\frac{1}{x}$, et représente par conséquent une fonction de x holomorphe dans le domaine $|x|>r+s$. Les rayons r et s étant choisis assez grands on aura, pour $|z|\geqq r$, $|t|\geqq s$,

$$(3) \qquad f(z)=\sum^{\infty} a_n \frac{1}{z^{n+1}}, \qquad \varphi(t)=\sum_0^{\infty} b_n \frac{1}{t^{n+1}},$$

et, en effectuant le développement de l'intégrale $J_{r,s}$, on trouve

$$(4)\quad J_{r,s}=\psi(x)=\sum_0^{\infty}\left(a_0 b_n+n a_1 b_{n-1}+\frac{n(n-1)}{2} a_2 b_{n-2}+\ldots+a_n b_0\right)\frac{1}{x^{n+1}}.$$

» Maintenant, considérons l'intégrale $J_{r',s'}$, les rayons r' et s' étant plus petits que r et s respectivement. Entourons les pôles α de $f(z)$ situés entre les cercles $|z|=r$ et $|z|=r'$ par de petits contours (α) et de même les pôles β de $\varphi(t)$ situés entre les cercles $|t|=s$ et $|t|=s'$ par de petits contours (β). Alors nous pouvons, dans le calcul de l'intégrale $J_{r,s}$, substituer au cercle $|z|=r$ le cercle $|z|=r'$ plus les contours (α) et au cercle $|t|=s$ le cercle $|t|=s'$ plus les contours (β). Si nous effectuons alors les intégrales se rapportant aux contours (α) et (β) nous trouvons

$$(5)\quad \ldots\ J_{r,s}=J_{r',s'}+\sum A\varphi(x-\alpha)+\sum Bf(x-\beta)-\sum\sum\frac{AB}{x-(\alpha+\beta)},$$

les constantes A et B désignant les résidus des fonctions $f(z)$ et $\varphi(t)$ relatifs aux pôles $z=\alpha$ et $t=\beta$.

» Or l'intégrale $J_{r',s'}$ définissant une fonction de x holomorphe pour $|x|>r'+s'$, l'équation (5) fournit évidemment le prolongement analytique de la fonction $\psi(x)$ définie par l'intégrale $J_{r,s}$ seulement pour $|x|>r+s$. En outre, on voit que la fonction $\psi(x)$ n'admet dans le domaine $|x|>r'+s'$ d'autres singularités que les points α et β (qui peuvent être des points singuliers essentiels) et les pôles $\alpha+\beta$ avec les résidus correspondants A, B. Les rayons r', s' pouvant d'ailleurs être choisis aussi petits qu'on le veut, nous sommes amenés au théorème suivant ;

Considérons les fonctions $f(z)$, $\varphi(z)$ *et* $\psi(z)$ *définies par les séries*

$$f(z) = \sum_0^\infty a_n \frac{1}{z^{n+1}}, \qquad \varphi(z) = \sum_0^\infty b_n \frac{1}{z^{n+1}},$$

$$\psi(z) = \sum_0^\infty \left(a_0 b_n + n a_1 b_{n-1} + \frac{n(n-1)}{2} a_2 b_{n-2} + \ldots + a_n b_0\right) \frac{1}{z^{n+1}}.$$

Si les fonctions $f(z)$ *et* $\varphi(z)$ *n'admettent en dehors du point* $z = 0$ *d'autres singularités que des pôles (simples) la fonction* $\psi(z)$ *sera uniforme dans tout le plan et n'admettra, elle aussi, en dehors des points singuliers de* $f(z)$ *et* $\varphi(z)$, *d'autres singularités que des pôles simples. En outre, en désignant d'une manière générale par* $\frac{A}{z-\alpha}$ *et* $\frac{B}{z-\beta}$ *les parties méromorphes de* $f(z)$ *et* $\varphi(z)$, *les parties méromorphes de* $\psi(z)$ *seront* $\frac{AB}{z-(\alpha+\beta)}$.

» Ainsi notre théorème donne une *addition* des singularités, tandis que le théorème de M. Hadamard en donne une *multiplication*.

» 2. Considérons maintenant l'intégrale multiple

$$(6) \qquad \frac{1}{(2\pi i)^p} \int_{(p)} \frac{\varphi(z_1, z_2, \ldots, z_p) f_1(z_1) f_2(z_2) \ldots f_p(z_p)}{z_1 z_2 \ldots z_p - x} dz_1 dz_2 \ldots dz_p,$$

l'intégration s'effectuant le long des cercles $|z_i| = r_i (i = 1, 2, \ldots, p)$. Je suppose que les fonctions $f_1(z_1), f_2(z_2), \ldots, f_p(z_p)$ sont holomorphes à l'intérieur de ces cercles et méromorphes avec des pôles simples pour toutes les valeurs finies des variables dont elles dépendent. Quant à la fonction $\varphi(z_1, z_2, \ldots, z_p)$ j'admets qu'elle est développable en série toujours convergente ordonnée suivant les puissances entières et positives de $z_1, z_2, \ldots, z_p$, $\frac{1}{z_1}, \frac{1}{z_2}, \ldots, \frac{1}{z_p}$.

» Dans ces conditions l'intégrale (6) définit une fonction $\psi(x)$ de x holomorphe dans le voisinage de $x = 0$, uniforme dans tout le plan et n'admettant à distance finie d'autres singularités que des pôles simples. En outre, en désignant d'une manière générale par $\frac{A_1}{\alpha_1 - z_1}, \frac{A_2}{\alpha_2 - z_2}, \ldots, \frac{A_p}{\alpha_p - z_p}$ les parties méromorphes des fonctions $f_1(z_1), f_2(z_2), \ldots, f_p(z_p)$ respectivement, les parties méromorphes de $\psi(x)$ seront

$$\frac{A_1 A_2 \ldots A_p}{\alpha_1 \alpha_2 \ldots \alpha_p - x} \varphi(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_p).$$

» Un cas particulier intéressant est celui où l'on pose

$$(7) \quad f_1(z) = f_2(z) = \ldots = f_p(z) = f(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots + a_n z^n + \ldots,$$

et où l'on prend

$$(8) \qquad \varphi(z_1, z_2, \ldots, z_p) = \prod_{i \gtrless k} \left(\frac{1}{z_i} - \frac{1}{z_k}\right) \qquad (i, k = 1, 2, \ldots, p).$$

» En développant l'intégrale (6) suivant les puissances ascendantes de x on obtient, à un facteur constant près,

$$(9) \qquad \psi(x) = D_{0,p} + D_{1,p} + \ldots + D_{n,p} x^n + \ldots,$$

le coefficient $D_{n,p}$ étant défini par un déterminant facile à former. De là découle immédiatement la méthode de M. Hadamard pour calculer les modules des pôles successifs d'une fonction méromorphe $f(z)$ définie par son développement de Taylor.

» 3. Il est tout naturel de se demander s'il y a des théorèmes analogues pour les fonctions de plusieurs variables. Prenons, par exemple, deux séries

$$f(z_1, z_2) = \sum a_{n_1, n_2} z_1^{n_1} z_2^{n_2}, \qquad \varphi(z_1, z_2) = \sum b_{n_1, n_2} z_1^{n_1} z_2^{n_2},$$

et formons la nouvelle série

$$\psi(z_1, z_2) = \sum a_{n_1, n_2} b_{n_1, n_2} z_1^{n_1} z_2^{n_2}.$$

» Il n'y a aucune difficulté à représenter cette série par une intégrale quadruple analogue aux intégrales considérées plus haut. Mais il ne semble pas facile d'obtenir une loi simple et générale faisant dépendre les singularités de $\psi(z_1, z_2)$ de celles de $f(z_1, z_2)$ et $\varphi(z_1, z_2)$, comme le montre l'exemple suivant. Posons

$$f(z_1, z_2) = \sum \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1!\, n_2!} z_1^{n_1} z_2^{n_2} = \frac{1}{1 - (z_1 + z_2)},$$

$$\varphi(z_1, z_2) = \sum z_1^n z_2^n \, \frac{1}{1 - z_1 z_2},$$

nous obtenons

$$\psi(z_1, z_2) = \sum \frac{(2n)!}{n!\, n!} z_1^n z_2^n = \frac{1}{\sqrt{1 - 4 z_1 z_2}}.$$

» Ainsi, dans cet exemple, les singularités des fonctions f, φ, ψ sont déterminées par les équations $z_1 + z_2 = 1$, $z_1 z_2 = 1$, $z_1 z_2 = \frac{1}{4}$ respectivement. Les points singuliers de f et φ sont des pôles, tandis que les points singuliers de ψ sont algébriques. »

MÉCANIQUE RATIONNELLE. — *Théorie moléculaire du frottement des solides polis.* Note de M. **Marcel Brillouin**, présentée par M. Appell.

« 1. C'est une opinion assez répandue que les phénomènes auxquels donnent lieu des systèmes purement mécaniques, conservatifs, sont essentiellement réversibles; je vais montrer qu'il n'en est rien, et que des phénomènes irréversibles peuvent prendre naissance entre deux points matériels dont les actions mutuelles dépendent de leur seule distance. Il me suffira pour cela de décrire une expérience extrêmement banale, à titre d'exemple.

» 2. Une aiguille aimantée M est suspendue par un fil de torsion; elle prend une orientation définie sous l'action du champ terrestre et du champ produit par un aimant A dans une certaine position A_0.

» Déplaçons *lentement* l'aimant A; à chaque position et orientation de cet aimant correspond une position d'équilibre de l'aiguille M; et si le déplacement de l'aimant A est suffisamment lent, l'aiguille M passe par ses positions successives d'équilibre, sans vitesse. Ramenons l'aimant A dans sa position primitive A_0, l'orientation d'équilibre de l'aiguille M redevient la même qu'au début. Dans le trajet fermé parcouru par l'aimant A, il n'y a eu, au total, aucun échange d'énergie entre l'aimant A et l'aiguille M.

Tel est le cas lorsque toutes les positions d'équilibre de l'aiguille M, déviée par l'aimant A, sont stables.

» 3. Répétons maintenant l'expérience en approchant assez l'aimant A de l'aiguille M pour qu'une partie des positions de l'aiguille soient instables. A mesure qu'on approche l'aimant A, l'aiguille dévie de plus en plus, puis brusquement, au moment où sa position déviée devient instable, elle se met à osciller autour d'une autre position d'équilibre stable. L'énergie oscillatoire ainsi acquise se conserve pendant le reste du parcours de l'aimant A; lorsque celui-ci est revenu à sa position initiale A_0, l'orientation d'équilibre de l'aiguille M est bien redevenue la même qu'au début; mais l'aiguille n'y est pas immobile, quelque lentement que le chemin fermé ait été parcouru par l'aimant A. Du travail a été perdu par l'appareil moteur de l'aimant A et a été transformé en énergie oscillatoire de l'aiguille M.

» 4. Dans le parcours également lent du même chemin fermé, en sens inverse, bien loin de ramener l'aiguille au repos, on augmente son énergie cinétique pendant le passage par les positions instables.

» Par la répétition du même parcours, dans le même sens, l'énergie cinétique de l'aiguille croît proportionnellement au nombre des cycles. La quantité constante dont s'accroît l'énergie de l'aiguille à chaque cycle dépend de la forme du parcours dans sa partie instable, et du sens du parcours.

» 5. La théorie mécanique des phénomènes de ce genre est extrêmement simple et permet d'établir rigoureusement : 1° le caractère irréversible des échanges d'énergie entre un système rigide et un système mobile, lorsqu'une partie des positions d'équilibre du système mobile sont instables; 2° le caractère purement additif des accroissements d'énergie cinétique du système mobile par la répétition infiniment lente du même cycle.

» 6. Dans un plan situé au voisinage immédiat de la surface d'un corps formé de molécules séparées dont les actions sont des fonctions de la distance, la fonction des forces est rigoureusement ou approximativement périodique, suivant que le corps est cristallisé ou amorphe; elle présente un très grand nombre de maxima et de minima; il y a donc pour une molécule extérieure libre un très grand nombre de positions d'équilibre stable séparées par des positions d'équilibre instable; il en est de même pour une molécule faiblement reliée à une position fixe. Une translation lente du corps devant la molécule extérieure équivaut donc au parcours répété d'un même cycle, partiellement instable si la molécule est assez proche de la surface. A chaque cycle, c'est-à-dire chaque fois que le corps a avancé d'une distance moléculaire, la force vive de la molécule extérieure augmente d'une même quantité. Cette augmentation de force vive de la molécule, aux dépens du travail moteur appliqué au corps, correspond exactement, au point de vue de la *théorie mécanique* de la chaleur, à la conversion du travail de frottement en chaleur.

» Le frottement des solides polis, pressés l'un contre l'autre, loin d'être en contradiction avec l'hypothèse moléculaire, en est donc une conséquence nécessaire.

» 7. La plupart des phénomènes physiques et chimiques irréversibles peuvent être rattachés à l'existence d'états d'équilibre instable; l'étude détaillée en sera publiée prochainement dans les *Annales de Chimie et de Physique*. »

ÉLECTRICITÉ. — *Décharge disruptive dans le vide. Formation de rayons anodiques.* Note de M. **André Broca**, présentée par M. A Cornu.

« J'ai montré en 1895 que, quand on fait un vide aussi parfait que possible dans un espace contenant deux électrodes pointues, séparées l'une de l'autre par une fraction de millimètre, on voit jaillir assez régulièrement entre les pointes une étincelle disruptive, en même temps que le phénomène cathodique rend l'ampoule fluorescente. J'ai repris systématiquement cette étude en employant des ampoules sphériques et des électrodes de platine de 2^{mm} de diamètre, assez grosses, par conséquent, pour ne pas rougir avant un temps assez long, et entourées sur presque toute leur longueur d'une gaine de cristal. On évite ainsi en grande partie la décharge par la surface latérale de la cathode, l'effet électrique se concentre donc entre les deux pointes. Les extrémités des deux électrodes en regard sont tournées en cônes effilés, et les pointes sont à $0^{mm},5$ l'une de l'autre. Dans ces tubes, admirablement construits par M. Chabaud, les deux électrodes sont parfaitement centrées sur la sphère, et dans le prolongement l'une de l'autre; un osmo-régulateur de M. Villard permet de maintenir l'étincelle équivalente à une longueur à peu près constante.

» L'étincelle équivalente étant de 10^{cm} à 12^{cm}, et la bobine donnant 42^{cm} d'étincelle fortement nourrie, une étincelle très petite et très brillante jaillit entre les pointes à chaque décharge, et le phénomène dure assez longtemps sans que les électrodes rougissent. L'aspect est celui d'un arc électrique, mais il n'y a pas échauffement préalable; c'est donc une vraie étincelle.

» L'examen des électrodes, après quelque temps de fonctionnement, montre à l'anode un petit cratère, alors que la pointe négative est intacte. Il y a donc arrachement de molécules métalliques à l'anode. L'arrachement se produit sous l'action du champ intense existant entre les deux pointes, et d'autant mieux que le point considéré de l'anode est plus près de la cathode; on conçoit donc facilement la formation du cratère.

» Dans les expériences ordinaires, avec les vides très poussés, on voit en général la métallisation se produire aux dépens de la cathode. Cela tient à ce que, dans les ampoules ordinaires, le gradient du potentiel est considérable autour de la cathode et presque nul autour de l'anode. L'arrachement se produit là où le gradient est grand. Dans le tube actuel le

gradient est le même aux deux électrodes, toute action des parois étant éliminée, et le métal, électropositif, s'échappe plutôt de l'anode, ce qui est en concordance satisfaisante avec les lois de l'électrolyse.

» Les molécules arrachées convergent vers la pointe cathodique. On conçoit que, sous l'action de leurs chocs, ces molécules qui se repoussent électriquement soient projetées dans tous les sens, formant des rayons matériels anodiques. C'est ce que l'expérience vérifie. On ne retrouve en effet aucune trace de cette matière sur la cathode qui est intacte, mais la paroi de l'ampoule se métallise. La couche est symétrique autour de l'axe des électrodes, mais d'autant plus intense que l'on considère un petit cercle plus voisin du pôle cathodique. Dans l'hypothèse admise, les ions positifs libérés doivent être attirés en effet par la cathode, et la métallisation doit bien être ce que l'expérience indique.

» Pour vérifier cette idée, il fallait étudier la déviation magnétique de la métallisation, celle-ci devant être déviée en sens inverse des rayons cathodiques.

» J'ai placé le tube dans le champ de l'électro-aimant de Faraday, la ligne des pôles perpendiculairement au champ. Je m'attendais à voir la métallisation augmenter en une région déterminée de la sphère. Non seulement cet effet s'est produit, mais la métallisation a été arrachée dans tous les autres points, cet arrachement s'accompagnant de petites étincelles; il se fait d'ailleurs principalement sur les bords de la zone préalablement métallisée, et le transport a lieu dans le champ magnétique dans le sens voulu pour des rayons anodiques. La région métallisée est une demi-calotte limitée par un petit cercle perpendiculaire à l'axe de la cathode au tiers environ de son parcours dans la sphère, et par le plan diamétral passant par les électrodes et la direction du champ.

» Cette limitation semble due à la forme du cratère. Les molécules arrachées sont immédiatement déviées, l'arc est soufflé par le champ. Les molécules ne se choqueront donc plus dans un espace aussi restreint, il ne devra plus y avoir diffusion sphérique, mais limitation à une courbe un peu plus éloignée de la cathode que l'intersection avec la sphère du cône ayant pour base le cratère et pour sommet la pointe cathodique.

» L'éloignement de la courbe limite est dû à l'action magnétique. Ceci aura lieu dans l'hémisphère où l'action de la cathode et celle du champ sont opposées. Dans l'autre, le champ magnétique tendant toujours à rapprocher les molécules de la cathode qui les attire, il ne saurait y avoir de trajectoire stable.

» Ce que nous venons de dire pour les rayons anodiques peut se répéter pour les cathodiques. Ceux-ci doivent tourner en sens inverse des premiers, et être limités à la même demi-sphère, puisque le sens des flux matériels chargés pour les deux rayons est inverse et que le champ est le même. Ceci est vérifié par l'expérience. Mais la demi-calotte fluorescente par les rayons cathodiques s'étend à la demi-sphère entière. Ceci prouve que le rapport de l'action électrostatique à l'action électromagnétique est beaucoup plus grand pour les rayons de métallisation que pour les cathodiques. On le comprend si l'on admet pour la molécule métallique une masse beaucoup plus grande que pour la molécule gazeuse.

» D'autres phénomènes se passent encore dans ces tubes. Je n'en parle pas, car je n'ai pu encore les coordonner. Ce qui précède suffit pour tirer quelques conclusions.

» Dans les idées de M. Villard, les rayons cathodiques sont dus à de l'hydrogène. Il base cette idée sur l'action réductrice indiscutable qu'il a établie. Dans le tube que je viens de décrire, il y a à la fois des rayons cathodiques et des anodiques. Les anodiques sont dus à du métal; il est extrordinaire que l'hydrogène se sépare nettement des métaux par une propriété électrique. Cette question doit être posée, mais avec la plus grande réserve, car il y a dans les tubes à vide un grand nombre de phénomènes inconnus.

» Ces expériences me semblent aussi apporter une preuve convaincante de la matérialité du rayon cathodique, que bien peu de physiciens, d'ailleurs, discutent encore. Les rayons anodiques ont bien, en effet, des propriétés inverses des rayons cathodiques et la métallisation de la paroi rend leur nature matérielle indiscutable.

» Enfin, au point de vue du phénomène de Zeeman, auquel je me suis déjà placé dans mon étude précédente de l'action du champ magnétique sur les décharges électriques, le phénomène actuel est doublement intéressant. Les rayons cathodiques nous montrent, en effet, l'existence simultanée de mouvements dans le sens du champ et de mouvements dextrogyres autour du champ. Les rayons anodiques nous montrent les mouvements lévogyres qui nous manquaient, et ils nous les montrent précisément dans le cas d'ions métalliques, ce qui est le cas du phénomène de Zeeman. »

PHYSIQUE. — *Sur les actions de la lumière aux très basses températures.* Note de MM. **Auguste** et **Louis Lumière**, présentée par M. d'Arsonval.

« La nature de l'action latente de la lumière sur les sels haloïdes d'argent a donné lieu, comme on le sait, à deux hypothèses : cette modification, suivant quelques auteurs, est d'ordre purement physique; d'autres, au contraire, admettent une décomposition chimique du sel d'argent.

» Il nous a paru intéressant d'étudier ce phénomène en s'écartant des conditions ordinaires, de façon à apporter de nouveaux éléments à la solution du problème. En partant de cette observation que les réactions chimiques sont plus lentes à froid qu'à chaud, nous avons pensé que, si l'impression latente était supprimée ou fortement atténuée aux très basses températures, on aurait un argument de plus en faveur de l'hypothèse d'une modification chimique du sel d'argent.

» Ces considérations nous ont aussi amenés à étudier un certain nombre d'actions physiques et chimiques de la lumière aux températures extrêmement basses que l'on peut obtenir facilement avec de l'air liquide.

» Dans un récipient cylindrique de d'Arsonval, contenant de l'air liquide, nous avons plongé une plaque au gélatinobromure d'argent, en laissant émerger une partie de cette plaque; nous avons exposé à la lumière, puis, après réchauffement, la plaque a été développée. Nous avons alors constaté que, pour les temps d'exposition courts, la lumière ne produit plus d'action appréciable sur le bromure d'argent dans la partie immergée, dont la température s'est abaissée à $-191°$. Si l'on prolonge l'action de la lumière, on parvient à produire la modification latente du sel d'argent.

» En partant de plaques au gélatinobromure d'argent possédant la sensibilité maximum, nous avons constaté que, pour obtenir des impressions égales, il faut un temps d'exposition de trois cent cinquante à quatre cents fois plus considérable à $-191°$ qu'à la température ordinaire.

» On peut remarquer, en outre, dans les expériences à temps de pose prolongé, que l'action des rayons lumineux est encore affaiblie à la surface du liquide dans les points où l'évaporation de l'air produit un refroidissement plus considérable.

» La zone d'affaiblissement de sensibilité s'étend d'ailleurs dans la portion de la plaque qui émerge et à une certaine distance de la surface du liquide. Nous nous proposons de déterminer la température limite à partir de laquelle la perte de sensibilité devient négligeable.

» Nous nous sommes assurés que les mêmes phénomènes se produisent lorsque la couche sensible n'est pas directement en contact avec l'air liquide et aussi que le pou-

voir absorbant de celui-ci, pour les rayons chimiques, est très faible et peut être considéré, dans ce cas, comme négligeable.

» En outre, les plaques photographiques plongées dans l'air liquide ne subissent aucune modification permanente et conservent, lorsqu'elles sont ramenées à la température ordinaire, toutes leurs propriétés.

» Nous avons remarqué aussi que l'image latente obtenue dans des conditions ordinaires d'exposition ne subit aucune modification, lorsque la couche sensible qui la porte est refroidie à -191° et qu'elle peut être développée après réchauffement sans qu'il soit possible de constater le moindre affaiblissement de l'impression initiale.

» Le refroidissement est donc la seule cause de la perte de sensibilité et l'on peut considérer l'image latente comme le résultat d'une décomposition chimique du sel haloïde d'argent.

» Les préparations photographiques qui, à la température ordinaire, subissent une décomposition chimique visible, sous l'influence de la lumière, telles que les papiers au citrate d'argent, aux mucilages bichromatés et aux sels de fer, restent inaltérées lorsque cette action s'exerce vers -200°.

» Les phénomènes chimiques provoqués par les rayons lumineux aux très basses températures paraissent donc supprimés d'une façon générale. Les faits observés dans le cas de l'impression latente des plaques photographiques extra-sensibles font supposer que cette suppression leur serait également applicable aux températures voisines du zéro absolu.

» Si les actions chimiques ne se manifestent plus dans ces conditions, il n'en est pas de même de tous les phénomènes produits sous l'influence de la lumière, telle que la phosphorescence.

» Les substances phosphorescentes, excitées préalablement par la lumière, perdent instantanément leurs propriétés particulières, lorsque l'on abaisse leur température à -191°. Leur faculté de luire est suspendue par le froid et non détruite. Il suffit, en effet, de les ramener à la température ordinaire, même après plusieurs jours d'immersion dans l'air liquide, pour qu'elles reprennent leur phosphorescence avec la même intensité que celle qu'elles présentaient au moment où elles ont été refroidies.

» Des tubes scellés renfermant des sulfures de baryum, de strontium, de calcium et de zinc ont été chauffés de façon à éteindre toute trace de phosphorescence résiduelle, puis immergés, à l'abri de la lumière, dans de l'air liquéfié; après avoir été ainsi refroidis, ils ont été soumis à l'action des radiations excitatrices (lumière solaire, étincelle électrique, rayons X). En retirant ensuite les tubes du liquide dans le laboratoire obscur, on constate qu'ils s'illuminent en se réchauffant.

» On peut conclure de ces expériences que l'excitation s'est produite,

et que la lumière s'est emmagasinée à $-191°$ d'une façon qui paraît même plus marquée qu'aux températures ordinaires, mais la restitution est suspendue par le froid et ne se manifeste qu'à la suite du réchauffement.

» Dans de prochaines Communications, nous nous proposons de déterminer les limites dans lesquelles ces phénomènes se produisent, d'étudier en outre les actions des rayons uraniques et des rayons X, aux très basses températures, de compléter et de préciser ces premières expériences, qui ne constituent guère, dans la présente Note, qu'une indication des recherches que nous poursuivons. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'emploi du bioxyde de sodium dans l'étude de la fonction respiratoire.* Note de MM. **Desgrez** et **Balthazard**, présentée par M. d'Arsonval.

« Depuis que M. Bouchard a montré la nécessité de mesurer l'oxygène utilisé par l'organisme, pour établir l'équation si complexe de la nutrition, nous avons recherché un réactif capable de satisfaire à la double condition de dégager l'oxygène nécessaire et d'absorber l'acide carbonique éliminé. M. d'Arsonval ([1]) a fait connaître une première solution du problème basée sur la décomposition mutuelle de l'eau oxygénée et de l'acide chromique, donnant, *à froid* et *automatiquement*, un dégagement d'oxygène proportionnel à la quantité d'acide carbonique émis par l'animal. La récente Communication de MM. Laborde et Jaubert nous a déterminés à publier dès maintenant quelques résultats dont la place naturelle était à la suite des travaux que M. Bouchard poursuit sur les échanges respiratoires.

» Le bioxyde de sodium, qui se prépare industriellement aujourd'hui, est connu depuis les travaux de M. Vernon-Harcourt ([2]) qui en a indiqué la préparation et les principales propriétés Ce corps a fait le sujet d'un grand nombre de recherches analytiques, industrielles ou même thérapeutiques (blanchiment des dents), toutes basées sur son action oxydante, en présence de l'eau. M. Vernon-Harcourt a, en effet, indiqué sa facile décomposition par l'eau, avec production de soude, d'oxygène et d'eau oxygénée. Nous avons repris l'étude de cette réaction intéressante, en vue d'utiliser non seulement l'oxygène, mais encore l'alcali formé simultanément.

([1]) *Bulletin de la Société de Biologie*, 1er avril 1882.

([2]) *Journ. of the chem. Society*, t. XIV, p. 267; 1862.

» *Action de l'eau sur le bioxyde de sodium.* — Le bioxyde de sodium commercial se décompose complètement à froid, par addition d'eau, en proportion à peine supérieure à celle indiquée par la théorie. Il donne un atome d'oxygène par molécule :

$$Na^2O^2 + H^2O = 2NaOH + O.$$

» Voici quelques chiffres fournis par différents échantillons du produit :

2gr,6 de Na^2O^2 ont donné	....	375cc	d'oxygène
5 »	....	730	»
5,05 »	....	760	»
0,50 »	....	74	» [1]

» L'eau oxygénée étant instable, en milieu alcalin, l'action de l'eau sur le bioxyde de sodium dégage, en réalité, 16gr d'oxygène pour 78gr de bioxyde, comme l'indiquent les nombres ci-dessus.

» *Application à la respiration.* — L'équation donnée plus haut montre que, si l'on alimente un animal d'oxygène à l'aide de cette réaction, il se produit plus d'alcali qu'il n'en faut pour absorber l'acide carbonique élaboré. De là découle l'application que nous avons faite à l'étude de la respiration.

» *Première expérience.* — Un cobaye témoin, pesant 400gr, placé sous une cloche de 10lit, hermétiquement close, succombe, asphyxié, dans un temps qui varie entre deux heures et deux heures et demie.

» *Deuxième expérience.* — Un cobaye de 400gr est placé sous une cloche de même capacité, close avec la même rigueur et munie d'un tube manométrique. A quelques centimètres au-dessous de l'animal, on dispose du bioxyde de sodium sur lequel on fait tomber de l'eau, goutte à goutte, de façon à maintenir une pression sensiblement constante. Le cobaye ne manifeste aucune gêne notable de la respiration. On le retire, au bout de quatre heures, présentant la même vitalité qu'à son entrée dans la cloche. Cette expérience, de même que l'expérience témoin, a été renouvelée plusieurs fois : le résultat est constant.

» Il était important de voir si la vapeur d'eau contenue dans l'air expiré ne suffirait pas à déterminer et entretenir la réaction.

» *Première expérience.* — Deux cobayes placés sous une cloche de 30lit, avec 66gr de bioxyde de sodium, ont été retirés vivants au bout de dix heures, tandis que deux cobayes, de même poids, placés dans une cloche identique, mais sans bioxyde, ont succombé en quatre heures et quelques minutes.

---

(1) Quelques-uns de ces nombres, correspondant à une quantité d'oxygène supérieure à la quantité théorique, indiquent dans le produit commercial la présence d'un composé plus oxygéné que Na^2O^2.

» *Deuxième expérience.* — Un chien pesant $6^{kg},500$ a été enfermé dans une caisse à fermeture mercurielle, de capacité égale à 70^{lit}. On a disposé, à côté de lui, 200^{gr} de bioxyde de sodium. Au bout de six heures, le chien présente des signes de vitalité non équivoques. Un second chien, pesant 5^{kg}, placé dans les mêmes conditions, mais sans bioxyde, a succombé en quatre heures.

» Dans ces dernières expériences, le bioxyde de sodium n'est attaqué que très superficiellement, et la survie des animaux isolés en présence du réactif peut sans doute s'expliquer par la fixation d'une partie de l'acide carbonique éliminé plutôt que par une régénération suffisante d'oxygène. Nous continuons ces recherches. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *La formaldoxime, comme réactif pour déceler la présence de très petites quantités de cuivre.* Note de M. A. **Bach**. (Extrait.)

« Lorsqu'on fait réagir quantités équimoléculaires d'aldéhyde formique en solution aussi concentrée que possible et de chlorhydrate d'hydroxylamine, et qu'on abandonne le mélange dans le vide d'un exsiccateur garni d'acide sulfurique et de potasse solide, la solution laisse déposer, au bout d'un certain temps, de fines aiguilles réunies pour la plupart en mamelons sphériques. Recristallisée dans l'alcool méthylique chaud, la substance ainsi obtenue se présente sous forme de prismes aplatis et durs. L'étude des propriétés chimiques et l'analyse de cette substance ont montré que c'est le chlorhydrate de trioximidométhylène

$$(CH^2 = AzOH)^3 HCl.$$

La même substance s'obtient plus facilement encore en broyant ensemble proportions équimoléculaires de trioxyméthylène et de chlorhydrate d'hydroxylamine et faisant cristalliser le produit dans l'alcool méthylique chaud.

» Le chlorhydrate ainsi obtenu est identique à celui qui a été préparé tout dernièrement par MM. Dunstan et Bossi ([1]) en traitant la formaldoxime en solution éthérée par le gaz chlorhydrique sec et recristallisant le produit dans l'alcool méthylique additionné graduellement d'éther.

» Le chlorhydrate de trioximidométhylène, de même que la formal-

---

([1]) *Journ. of the chem. Soc.*, 1898; p. 353.

doxime libre, possède la remarquable propriété de donner, avec une solution *très étendue* de sulfate de cuivre et la potasse caustique, une coloration violette très intense. Cette réaction, qui est très nette et extrêmement sensible, pourrait être employée avec avantage pour déceler la présence de très petites quantités de cuivre. Voici comment il convient d'opérer.

» On prépare le réactif en mélangeant quantités équimoléculaires d'aldéhyde formique en solution à 20 pour 100 et de chlorhydrate d'hydroxylamine. Cette solution paraît se conserver indéfiniment. Pour la recherche du cuivre dans une solution, on traite 15^{cc} de celle-ci par un demi-centimètre cube de la solution de formaldoxime et un demi-centimètre cube de potasse caustique à 15 pour 100. En présence de cuivre, il se produit une coloration violette. Dans une solution contenant 1 partie de sulfate de cuivre cristallisé dans 10 000 parties d'eau, la coloration obtenue est tellement intense que la solution laisse à peine passer la lumière. Même dans une solution renfermant 1 partie de sulfate de cuivre dans 1 000 000 parties d'eau, la coloration violette est encore nettement perceptible. Si l'on opère sur des solutions peu étendues de sulfate de cuivre, on obtient une coloration vert foncé. Il faut alors étendre d'eau pour voir apparaître la coloration violette.

» Avant de procéder à la recherche du cuivre par la méthode qui vient d'être indiquée, il convient d'éliminer les métaux de la famille du fer.

» Quant à la nature de la réaction qui a lieu entre la formaldoxime et les sels de cuivre en présence d'alcalis, elle offre beaucoup d'analogie avec celle de la réaction du biuret, sans qu'il y ait toutefois complète identité entre les deux réactions. La coloration violette produite par la formaldoxime tire sur le noir, tandis que celle du biuret présente une nuance pourpre. En outre, à teneur égale en cuivre des solutions, la première réaction est infiniment plus sensible que la dernière. D'après M. H. Schiff ([1]), la solution violette obtenue en faisant agir l'oxyde de cuivre sur le dérivé alcalin du biuret attire l'acide carbonique de l'air et se décolore en laissant déposer du protoxyde de cuivre. La solution violette résultant de l'action de la formaldoxime sur le sulfate de cuivre se comporte exactement de la même manière. De plus, M. Schiff a montré que, de tous les métaux, seul le nickel donne, avec le biuret, une réaction analogue à celle du cuivre. La coloration est, dans ce cas, jaune orangé. Or une réaction analogue se produit lorsqu'on traite la formaldoxime par une solution de sulfate de nickel en présence de potasse caustique. Mais ici, encore une fois, la coloration a une nuance plus foncée et la réaction est beaucoup plus sensible.

» J'ajouterai que le produit obtenu en faisant agir une solution con-

---

([1]) *Berichte d. d. chem. Ges.*, p. 298; 1896.

centrée d'aldéhyde formique sur du cyanure de potassium en poudre donne la réaction du biuret d'une manière tout à fait caractéristique. Étant donné le lien étroit qui existe entre la formaldoxime et l'acide cyanhydrique, ce fait, qui, à ma connaissance, n'a pas encore été signalé et que je me réserve d'étudier, tend aussi à faire ressortir l'analogie entre la réaction de la formaldoxime et celle du biuret. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation de quelques urées.* Note de M. **Œchsner de Coninck** [1].

« J'ai attaqué les urées, non avec le mélange chromique proprement dit, mais avec un mélange de chromate neutre de potassium et d'acide sulfurique, qui a présenté plusieurs avantages.

» *Urée.* — L'urée pure et cristallisée est placée dans un ballon; au-dessus, on verse une solution aqueuse simplement concentrée de chromate neutre, puis de l'acide sulfurique pur. Il faut chauffer pour que le dégagement gazeux s'établisse; les gaz renferment principalement CO^2 et une très petite quantité d'azote.

» Voici une des analyses (sur 20^{cc}) :

CO^2	$19^{cc},2$
Az	0,2 à 0,5
Air	0,5 à 0,6

» Dans d'autres expériences, j'ai attaqué l'urée par le chromate neutre et l'acide nitrique, ou par le bichromate et le même acide. Le résultat a été constant, l'urée n'est que partiellement oxydée; les gaz dégagés renferment surtout CO^2 et une quantité très faible d'azote libre. On voit combien l'action des oxydants acides diffère de celle des hypochlorites.

» *Sulfo-urée.* — La réaction de la sulfo-urée avec le chromate neutre et l'acide sulfurique est complexe; j'ai constaté, en effet, la formation d'acide sulfocyanique et de ses principaux produits de décomposition, ce qui montre que, dans les conditions où j'ai opéré, il s'est formé du sulfocyanate d'ammonium. J'ai pu isoler aussi une certaine proportion d'*acide disulfocyanique* et d'*acides thio-prussiamiques* qui étaient à l'état de mélange, comme l'ont indiqué les dosages de soufre et d'azote; mais les propriétés correspondaient bien à celles décrites par Claus.

» En outre, dans le résidu, j'ai rencontré des sulfate et bisulfate d'ammonium, qui résultent : 1° de l'action de SO^4H^2 en excès sur le sulfocyanate d'ammonium; 2° de l'oxydation directe de la molécule de sulfo-urée :

$$CS\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases} + 4O + 2H^2O = CO^2 + SO^4(AzH^4)^2.$$

(1) Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Montpellier, janvier 1896.

» De fait, j'ai recueilli, parmi les gaz dégagés, de l'anhydride carbonique pur :

CO^2	$19^{cc},6$
O + air	0,4

» J'ajoute que, dans quelques expériences, il s'est séparé une trace d'azote libre. La décomposition de la sulfo-urée par les oxydants acides est donc, elle aussi, bien différente de ce qu'elle est avec les hypochlorites alcalins.

» *Phényl-sulfo-urée.* — Cette sulfo-urée est rapidement détruite par

$$CrO^4K^2 + SO^4H^2;$$

les produits gazeux sont exempts d'azote,

$$CO^2 = 19^{cc},7, \qquad O + \text{air} = 0,3.$$

» *Diphényl-sulfo-urée.* — Elle présente une plus grande résistance que la précédente, mais la décomposition est du même ordre.

» *Méthyl-urée.* — Cette urée est assez vivement attaquée à chaud ; elle fournit CO^2 pur.

» *Phényl-urée.* — Elle est immédiatement attaquée avec dégagement de CO^2 pur ; mais il se forme, en outre, de l'acide sulfanilique et un peu de benzo-nitrile.

» *Diphényl-urée.* — Cette urée est plus résistante que la précédente, mais c'est également CO^2 pur qui se dégage.

» *Benzyl-urée.* — Elle est décomposée, à une température assez élevée, avec séparation d'anhydride carbonique pur. Parmi les autres produits, j'ai constaté le sulfate d'ammonium et, en faible proportion, de la *benzyl-carbimide* :

$$CO\begin{cases}AzHC^7H^7\\AzH^2\end{cases} = AzH^3 + CO\,Az\,C^7H^7.$$

» Dans une autre Communication, je me propose de faire connaître le mode de décomposition d'un certain nombre d'amides et d'imides. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Études de la chaleur latente de vaporisation de la pipéridine, de la pyridine, de l'acéto- et du capronitrile;* par M. W. **Louguinine.**

« Les expériences qui font le sujet de cette Note ont été exécutées avec l'appareil et d'après les méthodes décrites dans mon Mémoire *Sur les chaleurs latentes de vaporisation* (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. VII). Elles ne diffèrent des expériences que j'ai exécutées précédemment que par une particularité, l'altitude à laquelle se trouve le laboratoire dans lequel ce travail a été fait (en Suisse, à peu près à 600^m d'altitude). La hauteur barométrique a varié durant le cours de ces expériences

entre 725^{mm} et 715^{mm}, et, pour réduire les températures d'ébullition des substances étudiées à celles correspondant à la pression de 760^{mm}, j'ai dû avoir recours à un petit manomètre donnant une pression complémentaire.

» Les chaleurs latentes de vaporisation ont, par conséquent, été déterminées à une pression inférieure à la normale d'à peu près 40^{mm}, mais cette différence de pression n'influe pas, d'une manière appréciable, sur les valeurs que j'avais à déterminer. Les chaleurs latentes de vaporisation ont été obtenues en retranchant, des quantités de chaleur trouvées dans les expériences, celles correspondant aux chaleurs spécifiques des liquides prises entre leur température d'ébullition à 760^{mm} et 20°, comme il a été indiqué dans les Mémoires cités plus haut. Les substances étudiées ont été soigneusement purifiées et analysées.

» A. *Pipéridine :* $C^5H^{11}N = 85 = P$. — Point d'ébullition à 760^{mm}, trouvé égal à 105°,76.

» Chaleur spécifique déterminée entre 19°,5 et 97°,5 :

$$\left.\begin{array}{l}0,5231\\0,5230\end{array}\right\}\quad \text{Moyenne} = 0,5233.$$

» Chaleur latente de vaporisation :

$$\left.\begin{array}{l}89,01\\89,26\\88,46\end{array}\right\}\quad \text{Moyenne} = 88,92 = S.$$

» L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,48 pour 100 :

$$\frac{P \times S}{273 + 104,76} = \frac{85 \times 88,92}{378,76} = 19,95.$$

» B. *Pyridine :* $C^5H^5N = 79 = P$. — Point d'ébullition à 760^{mm}, trouvé égal à 115°,51.

» Chaleur spécifique déterminée entre 21°,5 et 107°,6 :

$$\left.\begin{array}{l}0,4317\\0,4313\end{array}\right\}\quad \text{Moyenne} = 0,4315.$$

» Chaleur latente de vaporisation :

$$\left.\begin{array}{l}101,73\\101,08\\101,34\\101,45\end{array}\right\}\quad \text{Moyenne} = 101,39 = S.$$

» L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,33 pour 100 :

$$\frac{P \times S}{273 + 115,51} = \frac{79 \times 101,39}{388,51} = 20,62.$$

» C. *Acétonitrile* : $CH^3CN = C^2H^3N = 41 = P$. — Point d'ébullition à 760^{mm}, trouvé égal à 81°,54.

» Chaleur spécifique déterminée entre 20°,7 et 76°,4 :

$$\left.\begin{array}{l} 0,5421 \\ 0,5412 \\ 0,5390 \end{array}\right\} \quad \text{Moyenne} = 0,5408.$$

» L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,33 pour 100.

» Chaleur latente de vaporisation :

$$\left.\begin{array}{l} 171,62 \\ 170,27 \\ 170,15 \end{array}\right\} \quad \text{Moyenne} = 170,68 = S.$$

» L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,55 pour 100.

$$\frac{P \times S}{275 + 87,54} = \frac{41 \times 170,68}{354,54} = 19,74.$$

» D. *Capronitrile* : $C^5H^{11} = C^6H^{11}N = 97 = P$. — Point d'ébullition à 760^{mm}, trouvé égal à 155°,48.

» Chaleur spécifique déterminée entre 18° et 155°,5 égale à 0,5417.

» Chaleur latente de vaporisation :

$$\left.\begin{array}{l} 87,72 \\ 88,46 \\ 88,09 \end{array}\right\} \text{Moyenne : } 88,09 = S.$$

» L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 0,42 pour 100.

$$\frac{P \times S}{273 + 156,48} = \frac{97 \times 88,09}{429,48} = 19,89.$$

» Les valeurs de $\frac{P \times S}{T}$ calculées pour ces quatre substances semblent indiquer qu'à l'état liquide elles sont composées de molécules simples non polymérisées; pour la pipéridine et la pyridine, Ramsay et Schield, à l'aide de la méthode des tensions superficielles des liquides (*Zeitschrift für Ph. Chemie*, vol. XII, p. 466), sont arrivés à la même conclusion.

» Ces auteurs ont étudié par la méthode des tensions superficielles le benzo et le propionitrile : ils arrivent à la conclusion que la première de ces substances à l'état liquide est composée de molécules simples et la seconde

de molécules polymérisées. Ramsay et Schield n'ont pas étudié les deux nitriles sur lesquels ont porté mes expériences et que, d'après les valeurs de $\frac{P \times S}{T}$ calculées, je crois composées à l'état liquide de molécules non polymérisées. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles observations sur le développement de principes aromatiques par fermentation alcoolique en présence de certaines feuilles*. Note de M. **Georges Jacquemin.**

« Le 12 juillet 1897 j'ai soumis à l'Académie le résultat de mes recherches sur le développement de principes aromatiques par fermentation alcoolique en présence de certaines feuilles; j'ai montré que la levure, par une diastase qu'elle excrète, opère le dédoublement de certains glucosides contenus dans les feuilles du pommier, du poirier, de la vigne, etc., en un produit aromatique spécial, qui caractérise ordinairement la saveur du fruit, et en un sucre qui fermentera avec celui du liquide faisant fonction de milieu à cette vie cellulaire.

» Poursuivant mes recherches dans cette voie, j'ai constaté que les feuilles de vignes des divers cépages, immergées dans des moûts de composition identique, fermentant sous l'influence de la même levure, donnaient des liquides à saveurs ou bouquets différents.

» Voulant essayer d'appliquer ces remarques à la vinification, en vue de l'amélioration des vins, j'ai d'abord reconnu que l'introduction des feuilles entières ou hachées, dans le moût de raisin, communiquait au vin un goût particulier, rappelant la feuille sèche, qui masquait en partie les principes odorants engendrés par la fermentation. Ce goût anormal provenant de parties de feuilles inutiles et à écarter en cette circonstance, j'ai fait préparer, par diffusion et concentration dans le vide, des extraits sirupeux de diverses feuilles de vignes de grands crus.

» Il est à remarquer que cet extrait, qui renferme les glucosides de la feuille, a, par lui-même, une saveur *désagréable*, qui persiste jusqu'au moment où le dédoublement causé par la fermentation a pu se produire.

» Si donc, au lieu de feuilles, on introduit dans le moût, avant sa fermentation par une levure sélectionnée, une dose modérée d'extrait de feuilles, on obtiendra un vin considérablement amélioré, et ce résultat remarquable est dû à deux causes :

» 1° La diffusion dans la masse vineuse des principes aromatiques

agréables, provenant du dédoublement des glucosides spéciaux et caractéristiques de la feuille de vigne des cépages de grande qualité;

» 2° L'action plus marquée, en ce cas, de la levure de grand cru qui, ensemencée dans un moût de vin commun, additionné de glucosides de feuilles du cépage *d'où provient initialement ce ferment* sélectionné, rencontre un milieu de culture plus favorable, puisque l'extrait lui a apporté ces principes qui, ainsi qu'il résulte de mes précédentes recherches, ont été élaborés par les feuilles pour émigrer dans le fruit au moment de la maturation, principes dont s'accommode plus particulièrement la levure de tel ou tel cru, de même nature que l'extrait.

» Il est évident en effet que, dans ces conditions, l'action physiologique de la levure s'exerce plus normalement et se rapproche davantage de celle qu'elle manifeste dans le jus de raisins de grand vin dont elle est originaire; il en résulte donc que le bouquet engendré dans ce cas, par son évolution, est beaucoup plus marqué que dans le moût de vin commun non additionné d'extrait de feuilles.

» J'ai fait faire aux dernières vendanges, en divers points de la France, de nombreuses expériences sur vins rouges et blancs, et partout les résultats sont venus confirmer cette manière de voir. Je citerai, entre autres, un essai effectué dans la Gironde, dans des conditions offrant toute garantie, par M. Malvezin, œnotechnicien à Caudéran.

» Le moût de vin rouge ordinaire avait été pasteurisé, avec les précautions voulues pour la conservation de la couleur, et divisé en deux portions égales, dont l'une reçut 1^{kg} d'extrait de feuilles de vigne de Saint-Émilion pour 10^{hl}, soit un millième, préalablement mélangé au levain de levure pure qui avait été mis en préparation deux jours d'avance. L'autre portion fut ensemencée avec un levain de même levure, mais sans addition de glucosides de feuilles. Enfin une cuvée témoin fut faite par les méthodes ordinaires de vinification.

» Les trois vins, après décuvage, furent soignés de la même manière et ont été récemment soumis à divers dégustateurs, qui ont constaté une grande différence de qualité et, par suite, de valeur, entre ces trois vins.

» En première ligne, fut rangé celui qui avait reçu le levain à l'extrait de feuilles : ce vin n'a aucun goût de terroir, il est fin et possède un bouquet accentué.

» En deuxième ligne, le vin simplement levuré, qui a gardé en partie son goût de terroir et dont le bouquet, dû uniquement à la levure, est moins développé, quoique très appréciable.

» Enfin, le vin témoin, plus commun et de bouquet presque nul, a été classé comme bien inférieur aux deux autres.

» En résumé, il ressort de toutes les expériences faites sur un grand

nombre d'hectolitres de vins divers, que l'emploi des feuilles de vignes de cépages de qualité, sous forme d'extraits renfermant les glucosides, même à la dose minime de $\frac{1}{1000}$, constituera un adjuvant précieux pour la vinification par les levures pures sélectionnées, et déterminera une grande amélioration des vins. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le méthylocténonal* [1]. Note de M. **G. Leser**, présentée par M. Friedel.

« L'aldéhyde β-cétonique dont j'ai récemment décrit la préparation [2] est extrêmement stable : on peut la distiller dans le vide sans aucune altération; elle bout à 108°-110° sous 10^{mm}, se prenant en masse par refroidissement. A la pression normale, elle passe de 205° à 210°, se colorant cependant légèrement et laissant un résidu de distillation noirâtre.

» L'étude des dérivés de cette alone semble jusqu'à présent montrer que, dans certaines réactions, elle fonctionne sous sa forme normale

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C = CH - CH^2 - CH^2 - CO - CH^2 - CHO,$$

alors que, dans d'autres cas, on est obligé d'admettre qu'elle possède la constitution tautomérique, c'est-à-dire oxyméthylénique :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C = CH - CH^2 - CH^2 - CO - CH = CH.OH.$$

» *Action de l'hydroxylamine.* — Afin d'obtenir l'oxime de la fonction aldéhydique, j'ai fait réagir une molécule d'hydroxylamine sur une molécule d'alone, à froid, en liqueur hydro-alcoolique. Le produit obtenu est insoluble dans les alcalis, possède l'odeur caractéristique des isoxazols et bout à 113°-114° sous 16^{mm}. L'analyse correspond exactement à la composition

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C = CH - CH^2 - CH^2 - \overset{\displaystyle O \quad\;\;}{\underset{\displaystyle \overset{\|}{CH} - \overset{\|}{CH}}{C \qquad Az}} .$$

» Les isoxazols [3] de cette nature n'ont pas la stabilité de ceux qui dérivent des

---

(1) Laboratoire de M. Barbier, Faculté des Sciences de Lyon.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 108.

(3) Claissen et Stock, *Berichte*, t. XXIV, p. 130.

β-dicétones, dans lesquels le carbone uni à l'azote ne possède plus d'atome d'hydrogène mobile. Si l'on traite en effet une molécule d'isoxazol par une molécule d'éthylate de sodium, il se produit une réaction très violente, qu'il est nécessaire de modérer par un refroidissement énergique. On chauffe ensuite légèrement au bain-marie, jusqu'à complète dissolution dans l'eau. L'addition de la quantité calculée d'acide acétique dilué provoque la séparation d'un liquide inodore, qui bout exactement 10° plus haut que l'isoxazol, c'est-à-dire à 123°-124°, sous 16mm, et possède la même composition $C^9H^{13}AzO$.

» L'isoxazol a donc été isomérisé en nitrile :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH-CH^2-CH^2-CO-CH^2-CAz.$$

On peut aisément, par l'intermédiaire du sel de sodium, introduire des radicaux alcooliques dans cette molécule. Le nitrile éthylé bout à 140°-141° sous 18mm et possède la constitution

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH-CH^2-CH^2-CO-\underset{\displaystyle C^2H^5}{\underset{|}{CH}}-CAz.$$

J'ai tenté de saponifier le nitrile par l'acide chlorhydrique alcoolique, dans le but d'obtenir des imido-éthers analogues à ceux qui ont été décrits par M. Pinner (1) pour le benzonitrile et par M. Haller (2) pour la cyanacétophénone : la nature incomplète de la molécule se prête mal à cette tentative et il est à craindre que la fixation des éléments de HCl sur la double liaison ne me permette pas de retirer des produits définis et analysables de cette réaction.

» La potasse alcoolique agit d'une façon beaucoup plus nette, mais aussi plus profonde. Traité par cet agent, le nitrile fournit, par suite d'un dédoublement assez curieux, une amide

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH-CH^2-CH^2-CO-CH^2-CAz+2H^2O$$
$$=CH^3CO^2H+\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH-CH^2-CH^2-COAzH^2.$$

» La méthylhexénamide se présente en beaux cristaux, d'aspect nacré, fusibles à 85°-86° et répondant à la composition $C^7H^{13}OAz$. Si l'on prolonge l'action de la potasse, on voit se dégager de l'ammoniaque et l'on isole l'acide méthylhexénoïque bouillant à 216°-218°, identique à celui décrit par MM. Barbier et Leser (3).

» Traité dans les mêmes conditions, le nitrile-éthyle se dédouble en ammoniaque, acide formique et méthylnonénone, bouillant à 203°-205°, que j'ai obtenue récemment dans une autre réaction (4).

---

(1) *Berichte*, t. X; 1889.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XLVIII, p. 24.
(3) *Ibid.*, 3e série, t. XVII, p. 748.
(4) *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 763.

» *Action des amines.* — Le méthylocténonal s'unit aisément à l'aniline pour donner une anilide bouillant à 210°-212° sous 20^{mm}. Ce dérivé, soumis à l'action de l'acide sulfurique concentré suivant le procédé de synthèses quinoléiques décrit par M. C. Beyer [1] et par A. Combes [2], fournit une base cristallisée qui sera étudiée spécialement.

» La méthylaniline réagit dans les mêmes conditions pour donner un corps bouillant à 214°-216° sous 17^{mm}, $C^{16}H^{21}AzO$. La formation de ce dernier dérivé ne s'explique que si l'on fait intervenir la constitution tautomérique de l'alone

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH-CH^2-CH^2-CO-CH=CH.OH+H.Az\!\!<\!\!\begin{matrix}CH^3\\C^6H^5\end{matrix}$$
$$=H^2O+\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH-CH^2-CH^2-CO-CH=CH-Az\!\!<\!\!\begin{matrix}CH^3\\C^6H^5\end{matrix}.$$

» Je poursuis l'étude des dérivées de cette alone, espérant pouvoir contribuer, dans une certaine mesure, à la connaissance des composés oxyméthyléniques qui ont fait en ces derniers temps l'objet de travaux intéressants. »

CHIMIE ANIMALE. — *Sur une fibrine cristallisée.* Note de M. A. **Maillard**, présentée par M. Arm. Gautier.

« Les matières albuminoïdes ne sont connues jusqu'ici qu'en petit nombre à l'état cristallin [3] : ce sont d'abord les hémoglobines, puis les diverses globulines signalées sous le nom d'*aleurones* dans les graines de beaucoup de végétaux, enfin les albumines de l'œuf de poule (Hofmeister 1889) et du sérum de cheval (Gürber 1894). Mais l'obtention des deux dernières a été réalisée en les précipitant par le sulfate ammonique, et la formation d'un sulfate double est rendue probable par le dégagement de AzH^3 et divers autres indices. Il peut donc être intéressant de signaler une substance albuminoïde cristallisée dans son milieu naturel. Je l'ai rencontrée dans le sérum de sang.

» L'Institut sérothérapique de l'Est prépare depuis plusieurs années, sous la direction de M. le professeur Macé, du sérum antidiphtérique, dont les tubes non utilisés sont retirés de la circulation au bout de quelques

---

(1) *Berichte,* t. XX, p. 1767.

(2) *Bulletin Soc. chim.,* t. XLIX, p. 90.

(3) Voir L. Maillard, *La cristallisation des albuminoïdes* (*Revue générale des Sciences,* 15 août 1898; p. 608).

mois. On a remarqué que ces tubes, parfaitement limpides à leur départ, offraient au retour un dépôt blanc, pulvérulent, dense, plus ou moins abondant. Je dois à l'obligeance de MM. Thiry et Roussel, préparateurs de M. Macé, d'avoir pu étudier ce dépôt, facile à isoler par décantations et lavages, et entièrement constitué par de la fibrine en cristaux microscopiques ([1]).

» Le dépôt est formé de grains anguleux en amas de 4μ à 30 μ, avec quelques lamelles d'aspect clinorhombique. L'emploi de la lumière polarisée rend manifeste leur structure cristalline. Pour éliminer toute erreur pouvant provenir de matières cristallines étrangères, j'ai fait la série des lavages suivants : eau, alcool, éther, HCl et KOH étendus, NaCl à 10 pour 100, eau. Le résidu est resté identique au produit primitif.

» C'est une substance organique azotée, sulfurée et phosphorée. La réaction xanthoprotéique, les réactions de Millon et du biuret sont typiques. Nous sommes donc bien en présence d'une matière albuminoïde. J'ai du reste essayé plusieurs réactions complémentaires, telles que la coloration violette par HCl concentré et chaud, la coloration bleue par le molybdate d'ammonium en solution sulfurique (réaction de Fröhde), la coloration rouge par H^2SO^4 en présence du saccharose ou du furfurol : toutes ont été positives.

» Le produit est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, HCl, H^2SO^4, $HAzO^3$, $C^2H^4O^2$, KOH, AzH^3, NaCl à 10 pour 100, $(AzH^4)^2SO^4$ à 10 pour 100. Ce n'est donc ni une albumine, ni une globuline. Par un long séjour dans HCl à 3 pour 1000, NaCl à 10 pour 100, KOH à 2 pour 100, les grains se gonflent lentement : au bout de deux jours on y voit encore, grâce à la lumière polarisée, des traces de cristallisation, surtout avec HCl. Le chlorure de sodium à 10 pour 100, le nitre à la même dilution les dissolvent légèrement. Le fluorure de sodium à 1 pour 100 les gonfle rapidement à 40°, et le liquide soigneusement filtré contient un peu de matière albuminoïde coagulable par la chaleur, précipitable par un excès de $(AzH^4)^2SO^4$ en solution saturée. La solution fluorée précipite par l'acide phosphotungstique, l'acide picrique, le tanin. La solution dans l'eau salée précipite par le sulfate de cuivre ou le sublimé. Tous ces caractères sont ceux des fibrines.

» Enfin, étant donné le rôle des sels de calcium dans la formation de la fibrine, j'ai recherché le Ca au spectroscope, et j'en ai trouvé nettement les raies caractéristiques. Ne possédant pas de grandes quantités de substance, je n'ai pas fait d'analyse centésimale, ce qui d'ailleurs n'apprendrait rien de plus.

» C'est donc bien de la fibrine cristallisée qui se dépose dans le sérum abandonné pendant des mois à l'abri de la putréfaction ([2]).

([1]) Dsershgowski avait signalé déjà (*Wratsch;* n° 51.— *Jahresb. pathog. Mikroorgan.*, t. XII, p. 238; 1896) l'apparition de fibrine dans certains tubes de sérum, mais sans généraliser le fait ni remarquer la forme cristalline.

([2]) L'eau oxygénée ne laisse dégager que très lentement et en quantité insignifiante

» Cette fibrine n'est pas spéciale au sérum antidiphtérique, car j'ai retrouvé le même dépôt de fibrine cristallisée dans du *sérum de bœuf* n'ayant subi aucune immunisation. On peut en conclure que, lorsqu'on sépare le sérum limpide après la coagulation du sang, il contient encore en faible quantité les générateurs de la fibrine, et que la réaction s'achève avec une grande lenteur, permettant ainsi au produit d'affecter la structure cristalline. Ce qui le prouve, c'est que, dans un certain nombre de tubes où la fibrine est apparue dès les premières semaines, elle se présente sous sa forme ordinaire de *flocons amorphes*.

» Nous remarquerons que les seules matières albuminoïdes déposées avec lenteur, cette fibrine d'une part, et de l'autre les globulines mises en réserve par les végétaux dans leurs graines, se présentent précisément à l'état cristallin. Il est donc permis de se demander si les albuminoïdes ne sont pas, comme bien d'autres substances, capables de cristalliser par simple ralentissement de leur dépôt. Ces substances ne seraient pas incristallisables, mais *lentement* cristallisables, de même qu'elles ne sont pas indiffusibles, mais lentement diffusibles à travers les membranes dialysantes. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *De la nature du sucre urinaire des diabétiques.* Note de MM. **G. Patein** et **E. Dufau**, présentée par M. Arm. Gautier.

« On peut rencontrer dans les urines pathologiques, ainsi que l'indique M. Armand Gautier dans ses *Leçons de Chimie biologique*, la *glycose*, la *lévulose*, l'*inosite*, la *dextrine* et les *gommes*. On admet généralement que le sucre des urines diabétiques est de la *glycose* et que la *lévulose* s'y rencontre rarement. Landolph a cependant publié un certain nombre de Notes qui sont contraires à cette manière de voir (*Comptes rendus*, 28 décembre 1896; 12 juillet 1897; 14 novembre 1898). Il avance que les sucres diabétiques se présentent sous trois formes au moins : 1° un sucre réduisant en jaune la liqueur de Fehling et donnant le même titre aux dosages par le saccharimètre, par la liqueur de Fehling et par fermentation; 2° un sucre réduisant en rouge vif la liqueur de Fehling, réduisant une fois et demie plus

---

de fines bulles d'oxygène. L'émulsion de gaïac ne bleuit qu'au bout d'une heure et seulement en présence d'essence de térébenthine aérée. Il y a là deux caractères qui, joints à la difficile solubilité dans les sels, pourraient faire songer à une variété de la fibrine ordinaire.

que le sucre de raisin; le polarimètre indique une quantité de sucre bien moindre que la réduction; 3° un sucre réduisant la liqueur de Fehling en rouge violacé, réduisant deux fois plus que le sucre de raisin; le polarimètre indique moitié moins de sucre que la réduction.

» Contrairement aux assertions de Landolph, Le Goff a extrait de l'urine des diabétiques de la *glycose* pure dont il a démontré d'une façon inattaquable l'identité avec la glycose *d* de E. Fischer.

» Pareille divergence d'opinion s'est manifestée sur la nature du sucre contenu dans le sang. En effet, M. Hédon (*Société de Biologie,* 7 mai 1898) annonçait avoir isolé du sang un sucre *à peu près pur,* dont les titrages différaient suivant qu'ils étaient effectués au saccharimètre ou à la liqueur de Fehling. « Dans une analyse, dit-il, le polarimètre indiquait 21^{gr} de glycose » par litre, tandis que le titrage en décelait 36^{gr}.... Il découle donc de cette » constatation, ou bien que le sucre du sang diabétique est un sucre par» ticulier différent de la glycose, ou bien qu'il représente un mélange de » plusieurs sucres à propriétés optiques inverses ». M. Hanriot (*Société de Biologie,* 14 mai 1898) a, de son côté, retiré du sang un sucre paraissant posséder un pouvoir rotatoire dextrogyre plus faible que celui de la glycose, et d'un pouvoir réducteur supérieur; mais, par une purification plus complète, M. Hanriot put obtenir 6^{gr} d'un composé donnant à l'analyse, au saccharimètre et à la réduction des chiffres qui s'accordent avec la glycose; il en prépara de plus l'ozazone et convertit ce sucre en parachloralose fusible à 227°, ce qui caractérise nettement la glycose *d*. M. Hanriot ajoute qu'il a trouvé en outre dans les urines sucrées deux corps réducteurs n'ayant aucun pouvoir rotatoire.

» Enfin, d'après M. Carles, de Bordeaux, les urines normales non sucrées ont une réaction lévogyre variant de 0°,25 à 0°,80 saccharimétrique, en sorte que trois fois, sur quatre, une urine marquant 0° au polarimètre renferme un sucre réducteur dextrogyre; ce pouvoir lévogyre serait proportionnel à la quantité des matières *extractives* de l'urine.

» Depuis un certain temps nous cherchons par quelle cause des urines diabétiques qui étaient *dextrogyres* finissent par ne plus contenir de *glycose* et devenir *lévogyres*. La présente Note a pour but de démontrer qu'une urine dont la teneur en sucre ne paraît pas la même, suivant qu'on la détermine au saccharimètre ou à la liqueur de Fehling, contient cependant bien toujours de la glycose.

» Il s'agit d'un diabétique suivant exactement le régime et ne prenant aucun médicament; les dosages ont été faits au saccharimètre de Laurent et à la liqueur de Feh-

ling exactement titrée. Mais nous avons modifié le mode de défécation ordinaire en remplaçant le *sous-acétate de plomb* par le *nitrate acide de mercure,* comme l'avait autrefois indiqué Tanret pour le traitement de l'urine avant l'essai à la liqueur de Fehling.

» Voici comment nous procédons : 100^{cc} d'urine sont additionnés de 10^{cc} de *nitrate acide de mercure,* puis d'un excès de *lessive de soude* et enfin d'eau distillée, pour amener le volume total à 150^{cc}, puis on filtre. On faisait alors chaque fois trois dosages : un dosage à la liqueur de Fehling, un second au saccharimètre après défécation au *sous-acétate de plomb,* un troisième également au saccharimètre après défécation au *nitrate acide de mercure.* Voici les résultats obtenus :

		21 déc.	25 déc.	6 janv.	9 janv.	13 janv.	16 janv.	
Avec la liqueur de Fehling		3^{gr},80	2^{gr},80	2^{gr},53	6^{gr},36	5^{gr},27	4^{gr},36	par litre
Avec le saccharimètre après défécation.	au sous-acétate de Pb.	1,86	2,07	1,33	3,99	4,26	{ 2,50 { 3,10	» »
	au nitrate de Hg	3,40	2,90	2,99	6,66	4,90	4,70	»

» Dans la dernière colonne verticale, la différence des deux chiffres trouvés après défécation au sous-acétate de plomb provient de ce que, dans les deux essais, on a fait varier la proportion de ce dernier.

» L'examen de ces chiffres ne laisse aucun doute et permet de conclure :

» 1° Même lorsqu'une urine de *diabétique* donne des chiffres plus faibles au saccharimètre qu'à la liqueur de Fehling, le sucre qu'elle contient est de la *glycose d.*

» 2° Lorsqu'il y a une différence entre les chiffres des deux méthodes, elle provient de la présence dans l'urine de matières lévogyres que le *sous-acétate de plomb* ne précipite pas complètement. Il convient de remplacer celui-ci par le *nitrate acide de mercure,* qui donne un liquide incolore et limpide, ne contenant plus que le sucre urinaire comme matière agissant sur la lumière polarisée.

» Ce liquide se trouble assez rapidement, mais il redevient de nouveau limpide après filtration. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la lumière sur la formation des substances azotées vivantes dans les tissus des végétaux.* Note de M. **W. Palladine**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« On sait distinguer les cellules mortes des cellules vivantes, et, dans chaque cellule, les parties mortes et les parties vivantes. On dit : les

membranes cellulaires, les grains d'amidon, les cristaux d'oxalate de chaux sont les parties mortes d'une cellule vivante. Nous pouvons aussi facilement diviser en deux groupes les substances azotées qui se trouvent dans une cellule vivante. Le protoplasma, le noyau, les grains de chlorophylle, les leucites sont des parties azotées vivantes d'une cellule; les grains d'aleurone, les cristalloïdes, les substances protéiques dissoutes dans le suc cellulaire, sont des parties azotées mortes d'une cellule vivante.

» Or, en traitant les cellules végétales par le suc gastrique [1], on constate que les matières protéiques mortes se dissolvent complètement, tandis que les substances protéiques vivantes donnent un reste azoté insoluble. Ces dosages ne sauraient fournir des résultats absolus, mais permettent d'entreprendre des recherches *comparatives*.

» Aucun agent extérieur n'est pour les plantes d'une importance aussi grande que la lumière. C'est de la lumière que dépend non seulement la nutrition des végétaux, mais même la forme et la structure de leurs organes. J'ai cherché quelle influence peut exercer la lumière sur la formation des substances azotées actives dans les feuilles.

» Les feuilles avec lesquelles j'ai opéré, dans les diverses séries d'expériences relatives à l'influence de la lumière sur la synthèse des substances azotées, étaient placées sur une dissolution de saccharose à 5 ou à 10 pour 100. Ces feuilles n'avaient donc pas besoin d'assimiler l'acide carbonique de l'atmosphère, et, en fait, cette assimilation est absolument négligeable. Cependant, des cultures comparées de feuilles étiolées sur saccharose, à la même température, les unes maintenues à l'obscurité, les autres exposées à la lumière, ont mis en évidence une différence considérable.

» Au bout de six jours, si l'on compare les feuilles étiolées de Fève maintenues à l'obscurité (où elles étaient restées jaunes) à d'autres feuilles identiques exposées à la lumière (où elles s'étaient colorées en vert et avaient pris de plus grandes dimensions), on constate les résultats suivants :

» 1° *Les feuilles ont assimilé, à la lumière, trois fois plus de saccharose qu'à l'obscurité.*

» 2° *En présence du saccharose, la synthèse des matières protéiques s'effectue plus énergiquement à la lumière qu'à l'obscurité.* Cette production de

---

[1] Voir W. Palladine, *Recherches sur la corrélation entre la respiration des plantes et les substances azotées actives* (*Revue générale de Botanique*, t. VIII, 1896, p. 225).

substances azotées vivantes a lieu aussi cependant à l'obscurité, contrairement à ce que pensent divers auteurs. Ainsi pour 100^{gr} de feuilles fraîches de Fève, l'azote contenu dans les substances protéiques a augmenté de 247^{mg} à la lumière et de 97^{mg} à l'obscurité.

» 3° *Dans la moitié bleue du spectre, la régénération des matières protéiques s'effectue plus énergiquement que dans la moitié jaune du spectre.*

» 4° *La présence d'une réserve abondante d'hydrates de carbone et l'action de la lumière sont indispensables à la formation normale des substances azotées vivantes dans les feuilles.*

» La respiration est le phénomène qui indique le mieux l'activité vitale des organismes, car la respiration est intimement liée à la plupart des réactions qui s'effectuent dans les plantes. Or, si l'on opère comme dans les expériences précédentes, avec des feuilles cultivées sur saccharose, les unes à la lumière, les autres à l'obscurité, puis que l'on fasse respirer les deux lots à l'obscurité en mesurant le gaz carbonique produit, on trouve une grande différence.

» *Cultivées sur saccharose, les feuilles qui ont été exposées à la lumière ont dégagé (à l'obscurité) plus du double de gaz carbonique que les feuilles maintenues à l'obscurité pendant la culture sur saccharose.*

» Enfin il est à remarquer qu'il existe une corrélation entre la quantité de gaz carbonique dégagé CO^2 et la teneur en azote N des matières protéiques actives.

» Dans chaque série d'expériences, que le lot de feuilles en culture ait été exposé à la lumière ou qu'il ait été maintenu à l'obscurité, le rapport $\frac{CO^2}{N}$ n'a pas varié. »

M. **Fr. Lepère** demande l'ouverture d'un pli cacheté, déposé le 23 janvier 1899, et inscrit sous le n° 6071.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note relative à un produit capable de détruire les insectes qui attaquent les arbres fruitiers.

La séance est levée à 4 heures et demie.

M. B.

ERRATA.

(Séance du 16 janvier 1899.)

Note de M. *Alexis de Tillo,* Résultats des observations faites, etc.

Page 155, ligne 15, *au lieu de* Sarnaoul, *lisez* Barnaoul.
Page 156, ligne 9 (3e colonne), *au lieu de* $+12$, *lisez* $+17$.
Même page, ligne 21, *au lieu de* Fianshan, *lisez* Tianshan.

(Séance du 30 janvier 1899.)

Note de M. *Lémeray,* Sur le problème de l'itération :

Page 278, ligne 20, *lisez Premier cas :* $0 < \varphi'(0) < 1$.
Même page, ligne 23, *au lieu de* $\varphi(z) = z$, *lisez* $\varphi(z) - z$.

Note de M. *G. Sagnac,* Émission de différents rayons très inégalement absorbables, etc. :

Page 302, ligne 10 en remontant, *au lieu de* agissant en *déterminant* l'effet des autres radiations, *lisez* agissant en *détruisant* l'effet des autres radiations.

Note de M. *A. Poincaré,* Mouvements barométriques sur l'orthogonal du méridien de la Lune :

Page 331, à la suite de la Note au bas de la page, *ajoutez :*

Fig. 1. — Orthogonal du méridien lunaire. Moyens mouvements barométriques en lune boréale : π projection de p et de opp; π' projection de p' et de a. Pour le méridien lunaire, se reporter au schéma de la page 743 du n° 19.

Fig. 2. — Hémisphère N. Mouvements en lune boréale. Pour représentation en lune australe, changer tous les signes, substituer a à p et p' à opp et faire faire demi-tour à la figure.